COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 JUILLET 1893,

PRÉSIDÉE PAR M. LŒWY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Note sur l'historique des faits qui ont démontré l'existence de l'atmosphère coronale du Soleil;* par M. **J. Janssen.**

« On sait que l'existence de l'atmosphère coronale, qui est considérée aujourd'hui comme démontrée, fut mise en doute longtemps encore après la célèbre éclipse totale de 1868 qui ouvrit un champ tout nouveau et inaugura la série des découvertes contemporaines sur la constitution du Soleil.

» L'éclipse de 1868 nous révéla la nature et l'origine des protubérances, mais on ne tenta même pas l'étude de cette magnifique auréole ou gloire qui entoure le Soleil éclipsé et qu'on a appelée la *couronne*.

» Cette étude fut abordée pendant les éclipses de 1869 et 1870, mais les astronomes furent loin de s'accorder sur l'origine du phénomène.

trop forte et où cependant la densité du milieu est encore assez grande pour permettre une réflexion suffisamment abondante. En outre, il faut que l'appareil spectroscopique donne au spectre une dispersion et une intensité bien appropriées à la manifestation du phénomène. Ces considérations expliquent la rareté des circonstances dans lesquelles il a été vu.

» J'ajoute que l'importante observation de M. Deslandres sur le mouvement de rotation de l'atmosphère coronale par la belle méthode de M. Fizeau vient encore corroborer ces résultats.

» En résumé, on nous permettra de constater qu'il ressort de tous ces faits que les observations de 1871 à Schoolor, qui concluaient à l'existence d'une nouvelle atmosphère solaire, que nous proposions de nommer *atmosphère coronale*, se trouvent aujourd'hui pleinement confirmées. »

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Introduction naturelle de termes proportionnels aux déplacements de l'éther (ou termes de Briot), dans les équations de mouvement des ondes lumineuses;* par M. **J. Boussinesq.**

« Depuis quelques années déjà, les calculs si précis de M. Carvallo sur la dispersion de la lumière et principalement des radiations infra-rouges, ont montré la nécessité d'introduire dans les équations de mouvement de l'éther un petit terme proportionnel à ses déplacements. Je me propose ici de faire voir que cette introduction ressort tout naturellement du mode d'explication des phénomènes lumineux que j'ai exposé de 1867 ([1]) à 1873 ([2]) et qui a, depuis, servi de point de départ à un grand nombre de travaux publiés surtout en Allemagne. Je profiterai d'ailleurs de l'occasion pour simplifier et compléter mon essai, déjà ancien, de théorie.

» I. L'idée fondamentale de cette théorie a été l'assimilation de l'éther des corps à un fluide incomparablement plus divisé et plus ténu que la matière pondérable, pourvu de forces élastiques incomparablement plus courtes (ou exercées de bien plus près) que celles de cette matière, et dans lequel enfin les molécules des corps se comporteraient comme le

---

([1]) *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* (*Comptes rendus*, 5 août 1867, t. LXV, p. 235). — Le Mémoire *in extenso* a paru, l'année suivante, dans le *Journal de Mathématiques* (1868; t. XIII, p. 313 à 339), où il a été suivi de trois *Compléments* (même tome XIII, p. 425 à 438; 1872, t. XVII, p. 165 à 174; 1873, t. XVIII, p. 361 à 390).

([2]) *Annales de Chimie et de Physique;* décembre 1873 (t. XXX, p. 539 à 565).

font, dans l'air, des grains de poussière disséminés çà et là. C'était admettre, d'une part, et sauf peut-être pour des couches d'épaisseur négligeable recouvrant ces molécules, l'identité de l'éther des corps à l'éther libre, tant pour l'élasticité que pour la densité; d'autre part, la petitesse, dans les corps, de l'étendue propre des molécules pondérables, comparativement aux vides intermoléculaires, et, par conséquent, l'énorme densité de chaque molécule, dans l'espace où sont groupés ses atomes, par rapport à celle du corps auquel appartient la molécule, mais surtout comparativement à la densité de l'éther.

» En effet, la petitesse presque infinie de cette dernière résulte du simple fait qu'une couche de noir de fumée, de 1^{mm} (par exemple) d'épaisseur, exposée tout à coup au soleil, absorbe pendant une seconde, sans que ses excursions calorifiques atteignent à beaucoup près celles de l'éther contigu, l'énergie vibratoire que contenait, au commencement de la seconde en question, une colonne de cet éther dont la longueur, entre la couche et le soleil, égale la vitesse de la lumière, c'est-à-dire $300\,000^{km}$ ou 300 milliards de fois l'épaisseur de la couche : ce qui, les énergies cinétiques se trouvant comparables dans les deux manières d'être successives de cette énergie totale, et les vitesses l'étant à peine, dans la seconde, à ce qu'elles étaient dans la première, exige que la longue colonne soit, pour la masse, tout au plus du même ordre de grandeur que la couche de noir de fumée, et n'ait, par suite, qu'une densité à peine comparable à la trois-cent-billionième partie de celle du noir de fumée [1].

» Il est clair qu'un fluide si raréfié n'apportera aucune gêne ou résistance appréciable à la translation des corps dans son intérieur, et qu'il pourra même livrer passage à leurs molécules massives sans se déplacer sensiblement dans son ensemble, tout comme l'air reste sensiblement en repos quand on y promène un filet à larges mailles [2].

---

[1] La même petitesse excessive de la densité de l'éther se conclut aussi de la lenteur, pour ainsi dire infinie, avec laquelle la chaleur passe d'un solide ou d'un liquide à l'éther contigu (*rayonnement*), comparativement à ce qu'elle fait, *pour même différence de température*, entre deux solides ou liquides amenés au contact (*conductibilité*). L'éther a beau prendre presque instantanément l'amplitude des excursions moléculaires du corps qu'il touche, sa masse est trop faible pour lui permettre d'en emporter de même l'énergie, comme le ferait un corps palpable.

[2] Cela ne suffirait cependant pas pour permettre, ainsi que le demandent les physiciens, d'attribuer à l'éther interplanétaire des vitesses de translation négligeables autour du Soleil; car cet éther serait soumis aux lois de Képler, s'il n'était

» II. Quoique une agitation intime continuelle doive assurer sa fluidité [1], en permettant aux atomes de chaque particule de s'y répartir également en tous sens, ou de rétablir sans cesse l'isotropie troublée par les ondes qui s'y transmettent, néanmoins ce rétablissement, après chaque rupture de l'équilibre, exige un certain temps, comme dans tous les fluides, pour s'opérer, et surtout pour devenir *complet;* car les causes qui le produisent agissent sans doute d'autant plus vivement qu'elles ont à effacer une plus grande hétérogénéité survenue dans la particule suivant les divers sens. D'aussi légères marques d'hétérotropie que le sont, par exemple, dans un solide isotrope, d'imperceptibles glissements élastiques de ses couches les unes devant les autres, ne pourront donc pas s'effacer de l'éther si elles se répètent assez souvent, savoir jusqu'à des centaines de trillions de fois par seconde; ce que font les vibrations lumineuses et même les vibrations calorifiques obscures.

» Ainsi, d'une part, l'éther se comportera comme un fluide dans ses déformations perceptibles, et surtout dans ses rapports avec les molécules pondérables en train de le diviser (pourvu du moins que ce soit d'une manière assez peu rapide); phénomènes hors de proportion, par leur amplitude, avec ses légers écarts de l'isotropie, ou trop intenses pour permettre à ceux-ci de s'y révéler. Mais, en même temps, il se comportera comme un solide élastique isotrope dans l'imperceptible mouvement lumineux ou calorifique, proportionné aux mêmes écarts d'isotropie par sa délicatesse et les conservant par sa fréquence.

» III. Toutes les propriétés précédentes de l'éther s'expliquent si l'on admet que sa matière est non pas condensée, comme les corps, en molécules massives, mais répartie à peu près uniformément à l'état d'atomes,

---

pas *impondérable*, ou si sa gravité g n'était pas nulle. On peut voir dans une *Étude*, que j'ai publiée en 1879, *sur divers points de la Philosophie des Sciences* (p. 69), et dans la troisième de mes *Leçons synthétiques de Mécanique générale* (de 1889), comment s'explique la constance du nombre g pour tous les corps de notre système solaire ou même stellaire, sans qu'on ait besoin de faire de cette constance une loi générale de la Nature, mais par une *sélection* inévitable qui n'aurait maintenu dans le système et laissé participer à ses mouvements, à l'époque où il était une nébuleuse très dilatée, que des substances *gravitant* également, tandis que toutes les autres étaient dispersées, par la pesanteur elle-même, dans des systèmes stellaires différents, et que l'éther, ne pesant pas, trop ténu d'ailleurs pour être entraîné, restait fixe dans l'espace.

[1] Voir, à ce sujet, une Note du 19 mai 1891 (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1099).

son élasticité provenant, par suite, de ces actions atomiques (ou chimiques), les plus puissantes incomparablement de toutes les forces naturelles (à égalité des masses les exerçant et les subissant), qui, dans les corps, maintiennent groupés les atomes d'une même molécule, mais s'exercent de beaucoup plus près que la distance des molécules même les plus voisines ou, par conséquent, sont absentes entre molécules. Il ne faut pas moins que ces forces atomiques pour produire une élasticité appréciable dans un milieu de si faible masse, et surtout pour que le rapport du coefficient μ de l'élasticité de glissement à la deusité ρ y égale le carré d'une vitesse ω de propagation d'ondes transversales aussi grande que 300000^{km} par seconde. Au contraire, dans un corps palpable, l'élasticité, due seulement aux actions intermoléculaires, bien plus faibles aux distances incomparablement moins petites où elles s'exercent, est presque infiniment moindre. Aussi, le rapport du coefficient μ_1 de l'élasticité de glissement qui en résulte, à la densité ρ_1 du corps, est-il le carré d'une vitesse ω_1 de propagation (celle des sons à vibrations transversales) de quelques kilomètres au plus.

» Si, dans l'éther, les actions exercées à de pareilles distances, et que l'on peut appeler encore (pour abréger) *actions moléculaires,* ont, à égalité des masses les produisant et les subissant, les mêmes grandeurs que dans les corps, leur influence totale sur l'unité de volume s'exprimera *proportionnellement,* vu le rapport $\frac{\rho}{\rho_1}$ des densités, par un coefficient de l'ordre de $\mu_1 \frac{\rho^2}{\rho_1^2}$; et, comparée à celle des actions atomiques qui est représentée de même par μ, elle n'en sera que la fraction $\frac{\mu_1}{\mu}\frac{\rho_2}{\rho_1^2} = \frac{\omega_1^2 \rho_1}{\omega^2 \rho}\frac{\rho^2}{\rho_1^2} = \frac{\omega_1^2}{\omega^2} \times \frac{\rho}{\rho_1}$, presque infiniment petite par chacun de ses deux facteurs $\frac{\omega_1^2}{\omega^2}$, $\frac{\rho}{\rho_1}$. Ainsi, *dans l'éther libre, l'élasticité provenant des actions atomiques masque entièrement celle que donnent les actions moléculaires* [1].

---

[1] Les actions moléculaires, dans la matière pondérable où elles produisent à elles seules l'élasticité, se montrent aptes à constituer des corps isolés, solides ou fluides, stables ou du moins non explosibles (au moindre ébranlement), enfin, de toutes les grandeurs et de toutes les formes; ce qui exige, comme on sait, que le potentiel Φ d'élasticité par unité de volume y soit essentiellement positif, ou que la vitesse de propagation des ondes longitudinales y excède $\frac{2}{\sqrt{3}}$ fois la vitesse de propagation des ondes transversales. Au contraire, les actions atomiques semblent ne pouvoir consti-

» IV. Mais quand l'éther n'est plus *libre*, c'est-à-dire occupe les intervalles des molécules composant un corps de densité ρ_1, les actions *moléculaires* de la matière pondérable sur l'unité de volume d'éther peuvent n'être pas négligeables.

» Elles le seraient, à la vérité, si ces molécules pondérables suivaient complètement l'éther ambiant dans ses vibrations, ou si leur ensemble participait aux déformations ∂, g de l'éther; car, évaluées à la manière des actions précédentes, elles se trouveraient alors représentées proportionnellement, entre unités de masse, par le coefficient $\frac{\mu_1}{\rho_1^2}$, et, en tenant compte des masses effectives qui les exercent et les subissent, par le coefficient $\frac{\mu_1}{\rho_1^2}\rho_1\rho = \mu_1\frac{\rho}{\rho_1}$, vu les densités ρ, ρ_1 de l'éther et de la matière pondérable : ce qui ferait d'elles, comparées (quant à leur action totale sur l'unité de volume) aux actions atomiques de coefficient μ, une fraction de celles-ci exprimée par $\frac{\mu_1}{\mu}\frac{\rho}{\rho_1} = \frac{\omega_1^2}{\omega^2}$, c'est-à-dire tout à fait insensible, quoique d'un ordre de petitesse moins élevé que les actions moléculaires propres de l'éther.

» Seulement, *les molécules pondérables, infiniment plus massives que l'éther qui les entoure, se remueront à peine sous l'impulsion de celui-ci*, tout en prenant sans doute une fraction notable de sa quantité de mouvement; de sorte que *leurs déplacements, lors du passage des ondes lumineuses ou calorifiques, ne seront presque rien à côté des déplacements périodiques* ξ, η, ζ *de l'éther contigu*. De là, entre chaque atome éthéré et les molécules pondérables assez nombreuses qui exercent sur lui les actions moléculaires dont il s'agit ici, des variations de distance et, par suite, d'attraction ou de répulsion, incomparablement plus fortes que celles que produiraient de simples déformations continues communes aux deux espèces de matière. C'est ainsi que passe à un ordre de grandeur plus élevé, au point de pouvoir devenir sensible, l'action totale exercée sur chaque atome d'éther par

---

tuer, dans les corps palpables, que des molécules imperceptibles, et, dans l'éther, qu'un milieu indéfini, c'est-à-dire sans limites précises. L'élasticité due à ces dernières actions ne paraît donc pas réaliser les conditions de stabilité imposées à la précédente, surtout quand il ne s'agit que des fugitives et minimes ruptures d'équilibre causées par les radiations lumineuses. Ne pourrait-on pas s'expliquer de la sorte, jusqu'à un certain point, ce fait bien surprenant, mais regardé comme certain et fondamental par les physiciens, que la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans l'éther a son carré nul (sinon même un peu négatif), ou que les deux coefficients d'élasticité λ, μ de Lamé y vérifient sensiblement la condition $\lambda + 2\mu = 0$?

les molécules pondérables environnantes, mais qui cependant ne le *touchent* pas, c'est-à-dire en sont à des distances plus grandes que le rayon d'activité des actions atomiques [1]. D'ailleurs, à très peu près, cette petite force ne variera pour un même atome qu'avec les trois composantes actuelles ξ, η, ζ de *son déplacement vibratoire*, puisque *celui-ci définit à lui seul*, très sensiblement, *le changement de configuration* survenu, à partir de l'état d'équilibre, *dans le système de l'atome éthéré et de l'ensemble des molécules*. Chacune de ses composantes sera évidemment une fonction *linéaire* de ξ, η, ζ quand les déplacements de l'éther resteront assez petits.

» V. Enfin, l'éther très voisin d'une molécule pondérable, ou *la touchant* au sens indiqué ci-dessus, et qui sera actuellement divisé par elle à la manière d'un fluide traversé par un projectile, éprouvera de la part de cette molécule une certaine résistance totale, localisée tout autour dans un petit espace, et que nous essayerons bientôt d'évaluer. Pour le moment, contentons-nous d'appeler $-R_x$, $-R_y$, $-R_z$ ses trois composantes suivant les axes; et, en les supposant connues, formons les trois équations de mouvement de la particule d'éther située, à l'époque actuelle, dans un volume élémentaire ϖ, de dimensions incomparablement plus petites qu'une longueur d'onde lumineuse, mais jugé cependant assez étendu pour contenir à peu près autant de molécules que tout autre volume voisin pareil, ou pour que la densité moyenne de la matière pondérable n'y diffère pas de sa valeur générale ρ_1.

» A cet effet, observant que, très sensiblement, l'éther occupe tout l'espace ϖ ou y a la masse $\rho\varpi$ (vu le peu de place, relativement, tenu par les molécules pondérables), égalons la force motrice $\rho\varpi \dfrac{d^2(\xi, \eta, \zeta)}{dt^2}$ de cet éther à la somme des actions exercées sur lui soit par l'éther extérieur, soit par les molécules pondérables (intérieures ou extérieures) aux distances des actions intermoléculaires, soit enfin, aux distances de l'ordre de celles des actions atomiques, par les molécules pondérables *intérieures* au volume ϖ, les seules d'où émanent sur l'éther intérieur des actions de cette nature.

» Les premières, constituant l'élasticité de l'éther, donneront en tout,

---

[1] De même, le flux de chaleur traversant la surface libre d'un corps athermane, flux qui serait comme infiniment petit si la température variait *avec continuité* du corps à l'éther extérieur, est rendu sensible, et comparable aux flux ordinaires de conductibilité entre corps en contact, par le fait d'un *saut* fini de température à la sortie.

comme on sait, les composantes

$$\left[(\lambda+\mu)\frac{d\theta}{d(x,y,z)}+\mu\Delta_2(\xi,\eta,\zeta)\right]\varpi \qquad \text{où} \qquad \theta=\frac{d\xi}{dx}+\frac{d\eta}{dy}+\frac{d\zeta}{dz},$$

λ et μ désignant les deux coefficients d'élasticité de l'éther libre, sauf erreurs négligeables, puisque nous admettons l'identité très approchée (au moins en moyenne) de l'éther d'un corps à l'éther libre.

» Les secondes, peu influentes ou de seconde approximation, actions *moléculaires* totales de la matière pondérable sur le volume ϖ d'éther, et fonctions linéaires de ξ, η, ζ, seront, suivant les trois axes respectifs, en appelant M_x, M_y, M_z leurs composantes par unité de volume et a, b, c, d, e, f, d′, e′, f′ les petits coefficients figurant dans celles-ci,

$$M_x\varpi, \quad M_y\varpi, \quad M_z\varpi,$$

où

$$(1) \quad M_x = a\xi + f\eta + e'\zeta, \qquad M_y = b\eta + d\zeta + f'\xi, \qquad M_z = c\zeta + e\xi + d'\eta. \text{ »}$$

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la relation qui existe entre les coefficients des formules de Coulomb (magnétisme), de Laplace et d'Ampère;* par M. **E.-H. Amagat.**

« Ces formules sont les suivantes :

$$(C) \qquad f = k\frac{mm'}{r^2},$$

$$(L) \qquad f = \lambda\frac{mi\,ds}{r^2}\sin\alpha,$$

$$(A) \qquad f = \mathcal{A}\frac{ii'\,ds\,ds'}{r^2}(2\cos\theta - 3\cos\alpha\cos\alpha').$$

» En général, au lieu de chercher une relation entre k, λ et $\mathcal{A}$, on ramène de suite les formules au système électromagnétique et l'on montre que si l'on fait $k=\lambda=1$ on a aussi $\mathcal{A}=1$.

» Si l'on conserve les coefficients dans les calculs on arrivera, en suivant les mêmes raisonnements, mais sans introduire entre eux aucune relation *a priori*, à la relation

$$(1) \qquad \lambda^2 = k\mathcal{A}.$$

» On peut également, ainsi que l'a fait récemment M. Mercadier, par

de simples considérations d'homogénéité, obtenir de suite cette relation sous la forme

$$(2) \qquad \lambda^2 = \overline{\mathrm{N}k}\mathcal{A},$$

N étant une constante numérique qu'on fait ensuite égale à l'unité.

» A-t-on réellement le droit de considérer comme rigoureux les raisonnements qui conduisent à la relation $\lambda = k = \mathcal{A} = 1$ dans le système électromagnétique, ce qui revient à faire N égal à l'unité, puisque ces mêmes raisonnements, en restituant les constantes dans les calculs, conduisent à la relation (1)?

» On peut suivre pour arriver à cette relation des méthodes très différentes; dans l'exposé de ces méthodes, telles qu'elles sont présentées aujourd'hui dans les divers Traités et Ouvrages spéciaux, on ne fait intervenir l'expérience en aucune façon; il semblerait donc que la relation en question (1) soit établie mathématiquement, sans faire appel à aucune détermination numérique expérimentale. Or il est facile de voir que, quelle que soit la marche adoptée, on vient se heurter à un postulatum qu'il est impossible d'éviter et que la formule de Laplace ne peut établir le lien entre celles de Coulomb et d'Ampère qu'à un facteur numérique près que l'expérience seule peut déterminer.

» Cependant, comme la difficulté se présente sous des formes en apparence différentes suivant la marche suivie, des savants dont l'autorité est du reste indiscutable pensent qu'il est possible, par le choix de méthodes convenables, d'éviter le postulatum et, par suite, toute détermination expérimentale. Pour cette raison, j'examinerai rapidement cinq méthodes choisies dans divers auteurs, de manière à présenter les différents types de raisonnement qui ont été suivis. Pour plus de généralité, au lieu d'appliquer les formules à un système particulier, je conserverai dans les calculs les coefficients k, h et $\mathcal{A}$ de manière à arriver dans tous les cas à la relation (1).

» I. Le moment de l'action qui s'exerce entre deux aimants de moments magnétiques M, M' est, en désignant par φ une fonction des angles définissant la position réciproque des deux aimants et qu'il est inutile de spécifier ici,

$$(3) \qquad \mathfrak{M} = \frac{\lambda \mathrm{MM}'}{r^3} \times \varphi.$$

» Si l'on substitue au premier aimant le petit courant plan is normal à sa direction,

le moment de l'action calculé par la formule de Laplace est

$$\mathfrak{M} = \frac{\lambda M' is}{r^3} \times \varphi. \tag{4}$$

» Il aura la même valeur que le précédent si l'on a

$$kM = \lambda is. \tag{5}$$

» Le théorème relatif à l'équivalence entre les aimants et les courants permet de substituer à l'aimant restant M′ le petit courant plan normal qui lui sera équivalent si l'on a

$$kM' = \lambda i's' \tag{6}$$

et le moment de l'action devient, en remplaçant M′ par sa valeur dans (4),

$$\mathfrak{M} = \frac{\lambda^2 ii'ss'}{kr^3} \times \varphi. \tag{7}$$

» En faisant directement le calcul au moyen de la formule d'Ampère, on trouve pour le même moment

$$\mathfrak{M} = \frac{\mathcal{A}\, ii'ss'}{r^3} \times \varphi, \tag{8}$$

par suite

$$\lambda^2 = k\mathcal{A}. \tag{1}$$

» Il n'y a, évidemment, rien à objecter à la première substitution, la relation (5) étant numériquement satisfaite, l'aimant M et le courant is s'équivalent quant à leur action sur l'aimant M′; mais, dans la seconde substitution, l'équivalence entre l'aimant M′ et le courant $i's'$ a lieu par rapport au courant is substitué à l'aimant M : elle ne saurait donc être exprimée par la relation (6) (laquelle est établie dans le cas d'actions s'exerçant sur une masse magnétique) qu'à un facteur numérique près; faire ce facteur numérique égal à l'unité revient au fond à *admettre* que : si un aimant et le petit courant plan normal à sa direction ont même action sur un aimant, ils ont aussi même action sur un petit courant plan normal à la direction de cet aimant. Or l'expérience seule pourrait établir ce fait; je reviendrai sur ce point. On peut encore dire que : les relations (5) et (6) n'imposent pas forcément la même unité aux courants i et i', et que, par suite, on arrive à un système qui n'est plus forcément cohérent.

» II. Soient, d'une part, un solénoïde illimité dans un sens, dont ses spires de section s' et distantes de l' sont traversées par un courant d'intensité i', et une masse

magnétique m' placée au pôle de ce solénoïde ayant même action que lui sur un élément de courant; on aura la relation

$$\frac{\mathcal{A}\, i' s'}{l'} = \lambda\, m'. \tag{9}$$

» Soient, d'autre part, un aimant de moment ml et le petit courant plan normal à sa direction is ayant même action que lui sur une masse magnétique, on aura

$$kml = \lambda\, is \tag{10}$$

et, par suite,

$$\lambda^2 = k\mathcal{A}\,\frac{lmi's'}{l'm'is}. \tag{11}$$

» Le postulatum est ici plus difficile à spécifier que dans le cas précédent : si l'on suppose, par exemple, les valeurs de l, m, s égales à celles de l', m', s, on arrivera à la relation (1) en *supposant* que i soit égal à $i'i$; de même que précédemment, rien ne prouve que les courants se trouvent dans ces conditions rapportées à la même unité et, par suite, que le système soit cohérent; c'est donc, en général, en *admettant* entre l, m, i, s, l', m', i', s' la relation

$$\frac{lmi's'}{l'm'is} = 1,$$

relation qn'il faudrait vérifier par l'expérience, qu'on arrive à

$$\lambda^2 = k\mathcal{A}. \tag{1}$$

» III. On établit d'abord que l'action réciproque entre deux éléments ds, ds' de contour de deux feuillets magnétiques de puissance Φ, Φ' est représentée par

$$f = \frac{k\Phi\Phi'\, ds\, ds'}{r^2}(2\cos\theta - 3\cos\alpha\cos\alpha'). \tag{12}$$

» D'autre part, entre la puissance Φ d'un feuillet et l'intensité du courant limitatif équivalent, on a, en conservant les coefficients,

$$k\Phi = \lambda\, i'; \tag{13}$$

en remplaçant dans (12) Φ et Φ' par $\frac{\lambda i}{k}$ et $\frac{\lambda i'}{k'}$, on aura

$$f = \frac{\lambda^2 i i'\, ds\, ds'}{kr^2}(2\cos\theta - 3\cos\alpha\cos\alpha'). \tag{14}$$

» C'est la formule d'Ampère dans laquelle $\mathcal{A}$ est remplacé par $\frac{\lambda^2}{k}$.

» On retrouve donc encore

$$\lambda^2 = k\mathcal{A}. \tag{1}$$

» Ici la substitution supposée faite la première, par exemple celle de *ids* à la place de Φ, ne donne lieu à aucune observation, *i* et Φ s'équivalent d'après la relation (13) quant à leur action sur le feuillet restant Φ'; mais la seconde substitution est arbitraire : l'équivalence entre *i'* et Φ' ayant lieu par rapport à un élément de courant [la relation (13) est établie dans le cas d'actions s'exerçant sur une masse magnétique] ne peut être exprimée par la relation (13) qu'à un facteur numérique près; supposer ce facteur égal à l'unité, c'est *admettre* que : si un feuillet magnétique et le courant limitatif ont même action sur un système magnétique, ils ont aussi même action sur un élément de courant. Or ceci n'est nullement évident; on pourrait répéter ici la remarque déjà faite plus haut relativement à l'unité de courant; ici encore, la légitimité de l'hypothèse ne saurait être déduite que de données expérimentales. »

M. **Daubrée** présente un Ouvrage posthume de *dom Pedro d'Alcantara*, « Vocabulaire de la langue guarani (Lexicon Hispano-Guaranicum) [1] », de la part des héritiers de notre auguste Associé étranger, qui viennent de le faire publier.

« Ce Vocabulaire, relatif à la langue d'un des peuples indigènes les plus répandus dans l'Amérique méridionale, a été publié en 1722 par le R. P. jésuite Paulo Restivo, d'après le Vocabulaire antérieur de Ruiz de Montoya en date de 1660 et publié, par les Indiens eux-mêmes, dans la ville de Sainte-Marie-Majeure, au Paraguay.

» L'exemplaire unique de cette œuvre considérable et ardue qui restait encore était tellement rongé des vers et détérioré que sa lecture en était devenue fort difficile. Aussi l'Empereur dom Pedro, qui en était possesseur, a-t-il voulu, à l'occasion de l'Exposition universelle de Chicago, en donner une nouvelle publication, élaborée de nouveau et avec des additions. L'ouvrage est en langue portugaise.

» Cette tâche difficile a été accomplie par M. le Dr Seybold, autrefois auxiliaire littéraire de S. M. dom Pedro II, aujourd'hui professeur à l'Université de Tubingen. Par ses études de linguistique et ses voyages dans les déserts du Paraguay et les immenses forêts vierges du Brésil, mieux que personne, ce linguiste distingué était en état de s'en acquitter d'une manière très satisfaisante.

---

(1) Stuttgard, 1893.

» Le Dictionnaire forme comme une suite de la *Grammaire de la langue guarani*, publiée en 1892 dans les mêmes conditions et déjà présentée à l'Académie. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Physique.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 41,

M. Bichat obtient	30 suffrages
M. Blondlot obtient.	10 »
M. Gouy obtient.	1 »

M. **Bichat**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui devront être présentés à M. le Ministre de l'Instruction publique, pour la chaire de Physiologie actuellement vacante au Muséum d'Histoire naturelle.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 42,

M. Gréhant obtient . . . . 41 suffrages

Il y a un bulletin blanc.

Au second tour de scrutin, destiné à la désignation du second candidat, le nombre des votants étant 39,

M. Gley obtient . . . . 37 suffrages

Il y a deux bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée par l'Académie à M. le Ministre comprendra :

En première ligne . . . . M. **Gréhant**.
En seconde ligne. . . . . M. **Gley**.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. F. LARRUE soumet au jugement de l'Académie quelques indications sur un projet de locomotive à grande vitesse.

(Commissaires : MM. Maurice Lévy, Marcel Deprez.)

M. JÉGOU adresse une Note intitulée : « Contributions à l'étude des vins mannités et dosage de la mannite ».

(Commissaires : MM. Schützenberger, Arm. Gautier.)

CORRESPONDANCE.

M. le MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE, DES BEAUX-ARTS ET DES CULTES informe l'Académie qu'une Exposition internationale de Médecine et d'Hygiène aura lieu à Rome, au mois de septembre prochain, à l'occasion du XIe Congrès international de Médecine qui se réunira dans cette ville.

M. le SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE informe l'Académie que la Bibliothèque polonaise, fondée en 1893 par la Société historique et littéraire polonaise, a été cédée par cette Société à l'Académie des Sciences de Cracovie. Cette Académie s'est engagée : 1° à maintenir la Bibliothèque à Paris (6, quai d'Orléans), avec son caractère d'établissement ouvert au public ; 2° à créer et entretenir une Station scientifique auprès de la Bibliothèque.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation différentielle du second ordre*. Note de M. MITTAG-LEFFLER. (Extrait d'une Lettre adressée à M. Hermite.)

« La fonction $\wp(u)$ de M. Weierstrass peut être définie aussi bien par l'équation différentielle du second ordre

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 6y^2 - \tfrac{1}{2}g_2$$

que par l'équation connue

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = 4y^3 - g_2 y - g_3.$$

» L'intégrale générale de l'équation

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 6y^2 - \tfrac{1}{2}g_2,$$

dans laquelle g_2 est une constante indépendante des x, est manifestement

$$\wp(x + x_0 | g_2 g_3)$$

où x_0 et g_3 sont des constantes arbitraires. Cette intégrale est une fonction de caractère rationnel (= fonction uniforme sans autre point singulier essentiel que $x = \infty$), dont les pôles sont tous de l'ordre 2.

» Je demande s'il existe une autre équation différentielle de second ordre qui ne contient pas x d'une manière explicite qui soit du premier degré en $\frac{d^2y}{dx^2}$, qui soit rationnelle et entière en $\frac{dy}{dx}$ et y, et dont l'intégrale générale soit une fonction de caractère rationnel avec des pôles de la multiplicité *deux*. Je trouve que chaque équation différentielle de cette espèce peut être ramenée par une substitution linéaire à la forme

$$\frac{d^2y}{dx^2} = 6y^2 - \tfrac{3}{2}k^4 + 5k\frac{dy}{dx},$$

où k est une constante indépendante de x.

» Cette équation est la même qui a été traitée par M. Picard, page 152 de son Mémoire couronné (*Mémoire sur la théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes*), et pour laquelle M. Picard a établi que l'intégrale générale est au moins *à apparence uniforme*, ce qui n'exclut pas évidemment que l'intégrale soit en réalité *uniforme*. C'est le cas ici et je vous demande la permission de revenir une autre fois à l'explication de ce fait important.

» On peut écrire l'intégrale sous la forme

$$y = \wp\left[\frac{\sqrt{H}}{k}(e^{kx} + e^{kx_0}) | 04\right] H.e^{2kx} - \frac{k^2}{2},$$

où H et x_0 sont deux constantes arbitraires et $\wp(u | 04)$ est la fonction $\wp(u)$ qui répond à $g_2 = 0$, $g_3 = 4$. »

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Vibrations propres d'un milieu indéfiniment étendu extérieurement à un corps solide.* Note de M. **Marcel Brillouin**, présentée par M. Sarrau.

« Un corps élastique libre, limité en tous sens, possède une infinité de périodes vibratoires distinctes, correspondant chacune à un mode de déformation particulier, caractéristiques de la forme de la surface limite quand le corps est homogène, et des conditions à la surface (immobilité, ou constance de la pression, etc.). Y-a-t-il quelque chose d'analogue pour un milieu indéfiniment étendu extérieurement à un corps de forme déterminée? Évidemment il n'y a pas de vibrations stationnaires, comme dans l'espace limité; mais il y a des vibrations propres qui se propagent en s'amortissant, et dont on devinera toute l'importance dans la nature, d'après leur mode de production.

» Prenons, comme état initial du milieu, le repos complet sans déformation. Déformons d'une manière arbitraire la surface du corps plongé dans le milieu; puis immobilisons la surface. Le milieu, abandonné à lui-même, dans cet état qui ne comprend que des ondes émises, mais aucune onde propagée vers le corps, restera en mouvement pendant quelque temps au voisinage du corps; car, en général, la pression n'aura pas été réduite à sa valeur d'équilibre en même temps que la surface était immobilisée, puis ce mouvement se propagera au loin, et tout s'éteindra lentement auprès du corps. Ce mouvement, qui subsiste après qu'on a cessé d'agir sur la surface, se compose lui-même uniquement d'ondes émises, ces ondes particulières ayant chacune sa période et son coefficient d'amortissement déterminés par la forme du corps. L'existence de ces vibrations propres résulte de l'absence de mouvement se propageant vers le corps, et des conditions à la surface.

» Je me contenterai de chercher ici les mouvements propres infiniment petits d'une atmosphère gazeuse indéfinie extérieure à une sphère. Appelons ω la vitesse de propagation des ondes et S_n une fonction sphérique (de Laplace) homogène de degré n en x, y, z. La solution générale pour une onde périodique amortie *émise* par une sphère s'obtient en prenant, pour potentiel des vitesses,

$$\varphi = \left[\sum S_n \frac{\partial^n}{\partial r^n} \left(\frac{\varepsilon^{-2pr}}{r^{n+1}} \right) \right] \varepsilon^{+p(r+\omega t)}, \tag{I}$$

ε étant la base des logarithmes népériens.

» 1. *Pression invariable sur la surface* $r = r_0$. — Il faut que φ soit nul pour toute valeur de t; ce qui exige (dans le cas d'une seule exponentielle) que tous les S_n soient nuls sauf un, et que, pour celui qui reste, p soit déterminé par l'équation

$$\frac{\partial^n}{\partial r^n}\left(\frac{\varepsilon^{-2pr}}{r^{n+1}}\right) = 0 \qquad r = r_0,$$

ou, en posant $2pr_0 = z$,

$$z^n + \frac{(n+1)!}{1!(n-1)!}z^{n-1} + \frac{(n+2)!}{2!(n-2)!}z^{n-2} + \ldots + \frac{(n+m)!}{m!(n-m)!}z^{n-m} + \ldots + \frac{(2n)!}{n!} = 0.$$

» Les premières équations ont les racines suivantes :

$n = 0$	1	2	3
$z = 0$	-2	$-3 \pm i\sqrt{3}$	$-4,087;\ -3,9565 \pm i.9,59.$

» Tous ces petits mouvements périodiques amortis peuvent se superposer. Il n'y a pas d'onde isotrope ($n = 0$), l'onde de va-et-vient ($n = 1$) est un mouvement amorti non périodique; la première onde amortie, accompagnée d'un mouvement périodique, est celle qui transforme chaque sphère en ellipsoïde; la période est $\frac{4\pi r_0}{\omega\sqrt{3}}$.

» 2. *Surface r_0 immobile. Vitesse normale nulle.*

$$0 = \varepsilon^{+p(r+\omega t)} \sum S_n \left[\left(\frac{n}{r} + p\right)\frac{\partial^n}{\partial r^n}\left(\frac{\varepsilon^{-2pr}}{r^{n+1}}\right) + \frac{\partial^{n+1}}{\partial r^{n+1}}\left(\frac{\varepsilon^{-2pr}}{r^{n+1}}\right)\right].$$

» Un seul S_n peut être différent de zéro, et les valeurs de p correspondantes sont données par les racines de l'équation

$$0 = z^{n+1} + [(n+1)n - 2]z^n + \ldots + \frac{(n+m)!}{(m+1)!(n-m)!} \times [(n+m+1)(n-m) - 2(m+1)^2]z^{n-m} + \ldots + \left[0 - 2\frac{(n+1)(2n)!}{n!}\right],$$

dont les racines sont, pour les premières valeurs de n,

$n = 0$	1	2
$z = +2$	$\pm 2\sqrt{2}$	$+3,88;\ -3,94 \pm i.1,746.$

» Je ne discuterai pas ici la signification des racines positives, qui correspondent à des mouvements d'amplitude croissante avec le temps et

instables. Cette discussion sera plus facile à faire au moyen d'intégrales dans lesquelles les fonctions arbitraires sont mises en évidence.

» L'intégrale (I) ne convient qu'aux mouvements de l'espace compris à l'intérieur de la sphère de rayon r, égal à chaque instant à ωt, l'origine du temps étant le moment où la surface de la sphère r_0 a été réduite à l'immobilité. Les fonctions sphériques S_n sont déterminées par la continuité de la pression à travers cette sphère ωt, dans le mouvement (I) et dans le mouvement extérieur dû aux déformations de la sphère r_0 avant l'époque zéro.

» Telles sont les équations qui définiraient le son (hauteur et timbre) émis par un corps sphérique en mouvement lent dans l'air.

» Cette propriété, universellement pressentie, je crois, mais qui n'avait jamais été énoncée avec précision à ma connaissance, joue ainsi un rôle capital dans tous les mouvements des solides au milieu des fluides. Ainsi la forme et les dimensions du boulet définissent la hauteur et l'amortissement des sons qu'il produit; la forme d'un navire définit les périodes des différentes ondes qu'il produit, quelle que soit sa vitesse (petite), ondes dont les plus longues jouent un rôle si important dans la résistance qu'il éprouve. De même aussi, la présence d'un obstacle rigide immergé dans un milieu solide élastique définit des périodes propres du milieu extérieur, caractéristiques de la forme et des propriétés du corps. Il y a tout lieu de croire que les raies d'émission des vapeurs métalliques correspondent pour la plupart aux vibrations propres de l'éther extérieur à l'édifice moléculaire, comme je le montrerai dans une étude détaillée sur les théories optiques, aux *Annales de Chimie et de Physique.* »

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Sur la réalisation des températures constantes.* Note de M. Gouy.

« Une Note récente de M. Berget *Sur la gravitation* [1] touche à la question intéressante de la réalisation des températures constantes. Un calcul simple montre que, dans le baromètre à gravité de M. Berget, une variation de température de $\frac{1}{100000}$ de degré environ produirait le déplacement de

---

[1] Alphonse Berget, *Détermination expérimentale de la constante de l'attraction universelle, ainsi que de la masse et de la densité de la Terre* (*Comptes rendus*, 26 juin 1893).

$\frac{1}{100}$ de micron, qui est attribué à la variation de la gravité ([1]). L'approximation des pointés étant évaluée par l'auteur à $\frac{1}{50}$, il en résulterait, abstraction faite des autres causes de variation, que la température serait restée constante pendant plusieurs heures à $\frac{1}{5000000}$ de degré près.

» M. Berget, sans donner de détails sur ce point, dit simplement avoir fait usage du mode opératoire employé au Pavillon des Poids et Mesures. M'étant moi-même occupé de cette question ([2]), je désire faire remarquer que, ni dans les importants et consciencieux travaux que publie le Bureau des Poids et Mesures, ni dans les autres publications dont j'ai eu connaissance, il n'est question de dispositifs permettant de rendre la température d'un bain constante à une approximation voisine de celle que j'ai réalisée ($\frac{1}{10000}$ de degré), bien moins encore de celle de $\frac{1}{5000000}$ de degré qui est ici en cause. La connaissance des moyens qui ont donné à M. Berget des résultats aussi inespérés aurait donc le plus grand intérêt pour la technique expérimentale. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le transport électrique de la chaleur dans les électrolytes.* Note de M. **Henri Bagard**, présentée par M. H. Becquerel.

« Le transport électrique de la chaleur, découvert par Thomson en 1854, n'a été observé jusqu'ici que dans les métaux. J'ai pu établir l'existence de ce phénomène dans quelques solutions salines, à l'aide d'une méthode dont je vais exposer le principe.

» Soient deux tubes de verre cylindriques I et II, remplis du liquide que l'on veut étudier et placés verticalement l'un à côté de l'autre; supposons que la partie inférieure de ces tubes soit maintenue à une basse température et la partie supérieure à une température élevée. Au bout d'un

---

([1]) M. Berget n'indique pas les dimensions de son appareil, mais il est facile d'y suppléer. Dans l'expérience rapportée, la variation de la gravité est, en valeur relative,

$$4,2 \times 10^{-8},$$

et la variation de température de l'hydrogène qui produirait un effet égal serait, à zéro,

$$273 \times 4,2 \times 10^{-8} = 1,14 \times 10^{-5},$$

valeur approchée par excès, en négligeant la dilatation du mercure.

([2]) *Comptes rendus*, 5 juin 1893.

certain temps il existera, le long de ces colonnes liquides, un régime permanent de température et le rapport des résistances $\frac{R_1}{R_2}$ de deux portions de liquide comprises dans la région moyenne et entre deux sections droites déterminées de chacun des tubes I et II sera un nombre constant.

» Faisons maintenant passer un courant qui circule de bas en haut dans l'un des tubes et de haut en bas dans l'autre, et supposons d'abord que l'effet Thomson n'existe pas. Les colonnes liquides I et II s'échaufferont en vertu de l'effet Joule ; l'équilibre de température précédent sera détruit, puis se rétablira au bout d'un certain temps, lorsque, dans l'unité de temps, la chaleur dégagée par le courant sera égale à celle cédée aux corps extérieurs. Le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ reprendra une valeur constante, pouvant différer de celle qu'il possédait avant le passage du courant, par suite des défauts de symétrie de l'appareil. Si l'on vient à renverser le courant, ce rapport ne pourra pas varier de ce chef.

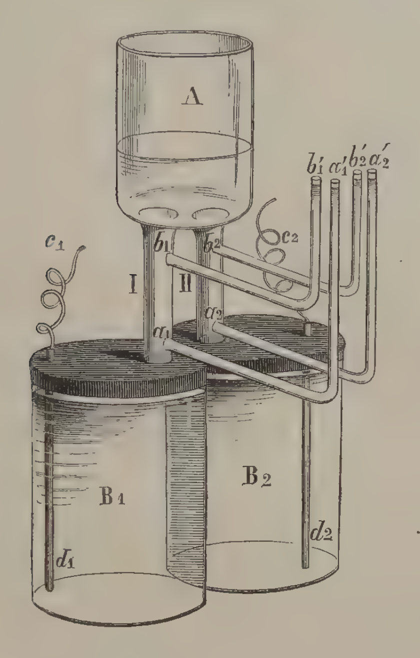
» Il en sera tout autrement si l'effet Thomson se produit, car il agira en sens contraire dans les deux tubes et se renversera par suite de l'inversion du courant, de sorte que le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ devra prendre des valeurs différentes suivant le sens du courant. A une élévation de température correspond, pour les liquides, une diminution de résistance ; si donc on constate, par exemple, que le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ est plus grand quand le courant va de I à II que pour la direction opposée, on pourra conclure que, dans le liquide considéré, la chaleur est transportée dans le sens du courant.

» La méthode présente une grande sensibilité puisque, d'une façon générale, la résistance d'un liquide varie très rapidement avec la température. Enfin, le courant électrique qu'on établit dans l'appareil permet lui-même de mesurer le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ par la méthode électrométrique.

» L'appareil que j'emploie est partiellement représenté dans la figure ci-contre :

» Un vase cylindrique de verre A, de 5^{cm} de diamètre, se prolonge inférieurement par deux tubes de verre I, II, ayant 1^{cm} de diamètre et $6^{cm},5$ de longueur ; chacun de ces tubes est percé de deux trous très fins a_1 et b_1, distants de 3^{cm}, par lesquels il communique avec deux tubulures latérales $a_1 a'_1$, $b_1 b'_1$. Les tubes I et II traversent les bouchons de deux vases de verre B_1 et B_2 et sont fermés à la partie inférieure par des membranes de papier parchemin. Le liquide soumis à l'expérience remplit les tubes I et II, ainsi que la partie inférieure de A et les tubulures, et il communique, à tra-

vers les membranes, avec le même liquide contenu dans les vases B_1 et B_2, qui renferment aussi les électrodes d_1, d_2, servant à amener le courant.



» Le vase occupe la partie centrale d'une boîte métallique annulaire traversée par un courant de vapeur d'eau bouillante; les récipients B_1, B_2 sont maintenus à une température relativement basse par un courant d'eau qui les baigne presque complètement. Enfin les tubes I et II sont soigneusement entourés d'une couche épaisse de ouate. Les résistances, que nous avons appelées R_1 et R_2, sont ici celles qui sont comprises respectivement entre les sections droites menées par les trous a_1 et b_1, a_2 et b_2.

» Je rapporte ici la série des nombres obtenus dans une expérience faite avec une solution de sulfate de zinc à 23,7 pour 100; le courant d'une pile de 12 petits éléments Daniell a été établi d'abord de I vers II, puis renversé toutes les dix minutes pendant deux heures cinquante minutes :

Valeurs du rapport $\frac{R_1}{R_2}$ après le passage du courant	
de I vers II.	de II vers I.
0,9962	»
»	0,9966
0,9980	»
»	0,9981
0,9993	»

Valeurs du rapport $\frac{R_1}{R_2}$ après le passage du courant	
de I vers II.	de II vers I.
»	0,9991
1,0005	»
»	0,9994
1,0001	»
»	0,9993
1,0003	»
»	0,9991
1,0004	»
»	0,9998
1,0007	»
»	0,9999
1,0009	»

» Comme on le voit, l'effet Joule prédomine d'abord, puis les nombres obtenus sont alternativement situés de part et d'autre de l'unité. Comme le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ est plus grand quand le courant va de I vers II que dans l'autre direction, on doit en conclure que le sulfate de zinc est *positif*.

» Il est d'ailleurs facile, au cours d'une expérience, de se convaincre que ces oscillations du rapport ne sont dues qu'au phénomène de Thomson ; le rapport varie, en effet, d'une manière très régulière, de la première à la neuvième minute, entre les valeurs observées au bout de deux périodes consécutives.

» D'autre part, j'ai répété l'expérience sur tous les liquides étudiés en laissant la partie supérieure A de l'appareil à la température du laboratoire et, dans ces conditions, le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ varie d'une façon continue sans présenter d'oscillation.

» J'ai ainsi trouvé que le sulfate de zinc, le chlorure de zinc et le sulfate de cuivre sont positifs. Pour le sulfate de nickel, le rapport est resté invariable, et j'en ai conclu que, si l'effet Thomson n'est pas nul pour ce corps, il doit tout au moins être beaucoup plus faible que pour les liquides précédents. L'étude des forces électromotrices thermo-électriques des couples ($NiSO^4$, $ZnSO^4$ et $NiSO^4$, $CuSO^4$) a d'ailleurs confirmé cette manière de voir [1]. »

---

[1] Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy.

CHIMIE. — *Sur l'hydrate pyrosulfochromique;* par M. A. RECOURA.

« Dans une Note précédente (*Comptes rendus,* 3 juillet 1893), j'ai décrit un composé que j'ai appelé *acide chromopyrosulfurique,* qui prend naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur le sulfate de chrome et auquel j'ai attribué la composition $(S^2O^7H)^4Cr^2(OH)^2$, le faisant dériver de l'acide pyrosulfurique $S^2O^7H^2$ de la même façon que les acides chromosulfuriques, que j'ai décrits récemment, dérivent de l'acide sulfurique SO^4H^2. J'ai étudié en détail quelques-unes de ses réactions les plus curieuses. J'ai fait voir, en particulier, que, quand on verse, dans une solution de ce composé, une solution d'un sel métallique quelconque, d'un sel de potassium par exemple, on obtient un précipité qui a pour composition

$$(SO^3)^4Cr^2O^3, K^2O \quad \text{ou} \quad (S^2O^7)^2Cr^2(OK)^2$$

qui est le résultat de la réaction

$$(S^2O^7H)^4Cr^2(OH)^2 + 2KCl + 2H^2O = (S^2O^7)^2Cr^2(OK)^2 + 2HCl + 4SO^4H^2.$$

La réaction est générale : *l'acide chromopyrosulfurique précipite toutes les solutions métalliques et perd en même temps quatre molécules d'acide sulfurique qui restent libres dans la liqueur.*

» J'ai démontré expérimentalement que, dans ces précipités, que j'ai appelés *pyrosulfochromites,* et qui sont *absolument insolubles,* l'oxyde métallique, K^2O par exemple, est combiné directement avec l'oxyde de chrome, comme dans les chromites, et non avec l'acide sulfurique, de telle sorte que la composition du précipité est exprimée par la formule $(SO^3)^4Cr^2O^3, K^2O$ que l'on peut écrire, conformément à la règle des valences, $(S^2O^7)^2Cr^2(OK)^2$, et que l'on doit considérer ces précipités comme les sels du composé $(S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2$. Ce composé est un véritable *acide du chrome,* acide bibasique à radical complexe, correspondant à l'hydrate chromique $Cr^2O^2(OH)^2$ des chromites. Je l'appelle *hydrate pyrosulfochromique.* Je l'ai préparé par deux méthodes.

» *Hydrate pyrosulfochromique.* — Si, dans la solution d'acide chromopyrosulfurique $(S^2O^7H)^4Cr^2(OH)^2$, on verse un acide concentré, acide chlorhydrique, azotique ou sulfurique, il se produit un précipité gélatineux blanc verdâtre qui est l'hydrate pyrosulfochromique $(S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2$. En effet l'analyse montre que ce précipité renferme, pour une molécule Cr^2O^3, quatre molécules SO^3. De plus *ce précipité est soluble dans l'eau pure* en donnant une solution vert jaunâtre opaline, et cette dissolution a la propriété de précipiter toutes les solutions métalliques, par exemple

une solution de cuivre, en donnant le précipité de pyrosulfochromite $(S^2O^7)^2Cr^2(O^2Cu)$.

» Ainsi donc le précipité donné par un acide concentré dans la solution d'acide chromopyrosulfurique a bien pour composition $(S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2$, c'est-à-dire est l'hydrate pyrosulfochromique.

» Je l'ai obtenu par une seconde méthode. L'acide chromopyrosulfurique *solide*, maintenu à une température de 140°-150° jusqu'à ce qu'il ne change plus de poids, perd quatre molécules d'acide sulfurique. Le composé restant est l'hydrate pyrosulfochromique $(S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2$. En effet il renferme, pour une molécule Cr^2O^3, quatre molécules SO^3. De plus, il est soluble dans l'eau et cette solution présente toutes les propriétés de l'hydrate préparé par voie humide. C'est une poudre grise légèrement verdâtre. Sa solution, très opaline, est gris verdâtre.

» Ce composé est, comme je l'ai déjà fait remarquer, *un acide du chrome*, acide bibasique analogue à l'hydrate chromique $Cr^2O^2(OH)^2$ auquel correspondent les chromites. Il n'y a aucun doute à cet égard, puisque j'ai démontré que, dans ses sels, les pyrosulfochromites, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome. *Les pyrosulfochromites sont donc des chromites à radical complexe*. Mais la présence, dans la molécule, d'hydrate chromique de ce radical oxygéné $(S^2O^7)^2$ a pour effet d'accentuer les propriétés acides de cet hydrate. L'hydrate chromique $Cr^2O^2(OH)^2$ est en effet un acide faible. Les chromites alcalins, les seuls solubles, sont fort instables. Au contraire, l'hydrate pyrosulfochromique $(S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2$ est un acide énergique. Il décompose tous les sulfates.

» Je ferai remarquer que l'*hydrate pyrosulfochromique* $(S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2$ *est isomère de l'acide chromosulfurique* $Cr^2(SO^4)^4H^2$ *ou* $(SO^4)^2Cr^2(SO^4H)^2$. Mais il en diffère profondément en ce que ses sels, les pyrosulfochromites, sont absolument insolubles, tandis que les chromosulfates sont très solubles. Cette insolubilité des pyrosulfochromites provient évidemment de ce que, dans ses composés, l'oxyde métallique est combiné directement à l'oxyde de chrome.

» On peut transformer les pyrosulfochromites en leurs isomères, les chromosulfates. Une ébullition prolongée au contact de l'eau les décompose, l'acide sulfurique mis en liberté dissout l'oxyde de chrome et l'oxyde métallique. Si l'on évapore ensuite à siccité le mélange des deux sulfates, on obtient le chromosulfate, soluble dans l'eau et caractérisé par ce fait que sa dissolution ne précipite pas par le chlorure de baryum.

» On peut aussi également transformer très facilement les pyrosulfochromites en chromites, comme je l'ai fait voir pour le pyrosulfochromite

de cuivre. Il suffit de faire bouillir quelques instants le pyrosulfochromite insoluble avec huit molécules de soude, qui s'emparent des quatre molécules SO^3 que renferme le composé et laissent le chromite insoluble

$$(S^2O^7)^2Cr^2(O^2Cu) + 8NaOH = 4SO^4Na^2 + Cr^2O^2(O^2Cu) + 4H^2O.$$

» *Constitution de l'acide chromopyrosulfurique.* — On a vu que, sous les influences les plus diverses : action des sels, action des alcalis, action des acides, action de la chaleur, l'acide chromopyrosulfurique éprouve toujours le même dédoublement; dans toutes les circonstances, il perd la moitié de son acide sulfurique, c'est-à-dire quatre molécules SO^3. J'ai déjà fait remarquer que ce mode de dédoublement semblait rattacher ce composé à l'acide pyrosulfurique $S^2O^7H^2$. Mais l'action de la chaleur est particulièrement instructive à ce point de vue. On a vu que, à 140°, l'acide chromopyrosulfurique solide abandonne la moitié de son acide sulfurique, et ce dédoublement commence même à 125°. Or, si on rapproche cette facilité avec laquelle ce composé perd quatre molécules SO^3 pour en conserver *quatre* seulement, de ce fait que l'acide chromotrisulfurique $Cr^2(SO^4)^6H^6$, qui renferme *six* molécules SO^3, les conserve intégralement même à 150°, on est bien en droit de voir là une seconde preuve que l'acide chromopyrosulfurique se rattache bien à l'acide pyrosulfurique.

» La formule que j'ai proposée au début pour ce composé :

$$(S^2O^7H)^4Cr^2(OH)^2$$

donne donc une interprétation satisfaisante de toutes ses réactions.

» La réaction qui lui donne naissance est donc la suivante :

$$Cr^2 3SO^4 + 5SO^4H^2 = (S^2O^7H)^4Cr^2(OH)^2 + 2H^2O.$$

Cette réaction s'accomplit à 110° et est accompagnée, comme je l'ai dit, d'une transformation profonde de l'aspect du composé.

» D'autre part, son dédoublement dans les différentes réactions est exprimé par l'équation

$$(S^2O^7H)^4Cr^2(OH)^2 + 2H^2O = (S^2O^7)^2Cr^2(OH)^2 + 4SO^4H^2.$$

Si ce dédoublement se produit en présence d'une solution métallique, l'hydrate pyrosulfochromique se sature du métal de la dissolution et se précipite à l'état de pyrosulfochromique insoluble. Si le dédoublement est provoqué par un acide concentré, l'hydrate pyrosulfochromique, insoluble dans les liqueurs très acides, se précipite [1]. »

---

[1] Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons de l'acide sélénieux avec les molybdates et sur l'acide molybdosélénieux.* Note de M. E. **Péchard**, présentée par M. Troost.

« J'ai montré, dans une récente Communication [1], que l'acide sulfureux peut se combiner avec les molybdates alcalins pour donner des molybdosulfites. Il existe des combinaisons analogues avec l'acide sélénieux, et cet acide, étant moins volatil que l'acide sulfureux, a l'avantage de donner des sels beaucoup plus stables et plus faciles à étudier.

» *Molybdosélénite d'ammonium.* — Une dissolution chaude de molybdate ordinaire d'ammonium, à laquelle on ajoute un poids d'acide sélénieux égal au quart de celui du molybdate, laisse déposer par refroidissement une masse cristalline, formée par de longues aiguilles réunies en houppes soyeuses. Ce sel ammoniacal contient de l'acide molybdique et de l'acide sélénieux, et sa composition peut être représentée par la formule $10MoO^3.3SeO^2.4(AzH^4)^2O + 4H^2O$, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	Calculé.		Trouvé.			
$10MoO^3$	1440	70,14	70,3	70,2	69,8	»
$3SeO^2$	333	16,22	16,0	16,3	16,2	»
$4(AzH^4)^2O$	208	10,13	10,2	»	»	9,92
$4H^2O$	72	3,51	3,5	»	»	»
	2053	100,00	100,0	»	»	»

» Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid; il est insoluble dans l'alcool qui le précipite en fines aiguilles. La chaleur le décompose en dégageant de l'eau, de l'ammoniaque et de l'acide sélénieux. L'acide chlorhydrique mélangé à une dissolution froide du sel donne un précipité gélatineux, jaunâtre, formé par un molybdosélénite acide d'ammonium; ce précipité, insoluble dans l'eau, se dissout dans un excès d'acide; mais alors le sel est décomposé, et l'éther lui enlève, en effet, tout l'acide molybdique en formant une combinaison de la chlorhydrine molybdique avec l'éther, que j'ai déjà décrite [2]; l'acide sélénieux reste dans la liqueur aqueuse.

» *Molybdosélénite de potassium.* — Un mélange d'acide molybdique et de carbonate de potassium, correspondant à la formation d'un molybdate ordinaire, est additionné d'un poids convenable d'acide sélénieux. Le mo-

[1] *Comptes rendus,* t. CXVI, p. 1441.
[2] *Ibid.,* t. CXIV, p. 175.

lybdate, peu soluble dans l'eau, se dissout très facilement dans la liqueur acide et chaude et abandonne par refroidissement le molybdosélénite de potassium. Ce sel cristallise en tables hexagonales incolores, dont la composition correspond à la formule $10MoO^3.3SeO^2.4K^2O + 5H^2O$ comme l'indiquent les analyses suivantes :

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$	1440	64,31	64,5	64,2	64,4
$3SeO^2$	333	14,88	15	14,9	»
$4K^2O$	376	16,79	16,5	16,7	16,9
$5H^2O$	90	4,02	4	4,1	»
	2239	100,00	100,0	99,9	»

» Ce sel de potassium est plus soluble dans l'eau que le composé correspondant d'ammonium; il est peu soluble dans l'alcool. Chauffé à 440°, il se détruit en abandonnant de l'eau et de l'acide sélénieux. Si l'on veut enlever la totalité de cet acide, il est nécessaire de chauffer jusqu'à la fusion du molybdate de potassium qui reste dans le creuset où s'opère la calcination. Le molybdosélénite de potassium peut se combiner avec le sel ammoniacal précédemment décrit, pour donner un sel double ayant pour formule $10MoO^3.3SeO^2.4(AzH^4K)O + 5H^2O$. Ce dernier, qui ressemble par son aspect au sel de potassium, peut s'obtenir plus simplement en mélangeant deux dissolutions chaudes de molybdosélénite d'ammonium et de chlorure de potassium. Par refroidissement le sel double se dépose.

» *Molybdosélénite de sodium.* — Un mélange de molybdate acide de sodium et d'acide sélénieux, évaporé dans le vide sec, donne une liqueur sirupeuse sursaturée, qui se prend en une masse cristalline formée de fines aiguilles, quand on frotte les parois du cristallisoir avec une baguette de verre. Ces cristaux ne peuvent être séparés du liquide qui les baigne, mais si l'on reprend la masse par l'eau, on obtient une dissolution limpide qui, soumise de nouveau à l'évaporation, laisse déposer des cristaux octaédriques, très efflorescents, d'un molybdosélénite de sodium analogue au molybdosulfite déjà décrit et qui a pour formule

$$10MoO^3.3SeO^2.4Na^2O + 15H^2O.$$

	Calculé		Trouvé.		
$10MoO^3$	1440	62,86	63	62,9	63
$3SeO^2$	333	14,54	14,3	15	»
$4Na^2O$	248	10,82	11	10,3	10,5
$15H^2O$	270	11,78	11,6	11,6	»
	2291	100,00	99,9	99,8	»

» Le molybdosélénite de sodium est très soluble dans l'eau, et l'alcool le précipite en petits cristaux incolores. A 110° ce sel perd son eau de cristallisation et, au-dessous du rouge, il laisse dégager de l'acide sélénieux qui s'échappe de la masse fondue du molybdate de sodium. Les cristaux de molybdosélénite de sodium, abandonnés dans un flacon, prennent une coloration bleue due à une réduction superficielle.

» *Molybdosélénite de baryum.* — Ce sel s'obtient en décomposant l'un des sels précédents par le chlorure de baryum. Les dissolutions chaudes des deux sels, étant mélangées, laissent déposer par refroidissement de fines aiguilles de molybdosélénite de baryum contenant 3 molécules d'eau. Ce sel est soluble dans l'eau chaude et dans l'acide chlorhydrique, mais un excès de cet acide le décompose comme le sel ammoniacal.

» Les molybdosélénites alcalins donnent avec les sels des métaux lourds des précipités amorphes jaunâtres, comme le sel mercureux et le sel d'argent. Le molybdosélénite de plomb est un précipité blanc et insoluble dans l'eau, même à chaud.

» *Acide molybdosélénieux.* — En décomposant le molybdosélénite de baryum par la quantité équivalente d'acide sulfurique, on obtient, après avoir séparé le sulfate de baryum formé, une liqueur jaune, qui donne après concentration une masse sirupeuse que je n'ai pu faire cristalliser. Cette liqueur contient de l'acide sélénieux et de l'acide molybdique en proportion correspondant à l'acide des sels décrits plus haut. J'ai constaté, d'ailleurs, qu'une dissolution d'acide sélénieux pouvait dissoudre des quantités considérables d'acide molybdique, ce qui semble indiquer l'existence de molybdosélénites contenant un excès de molybdène.

» Outre les composés décrits, il en existe d'autres contenant moins d'acide molybdique. Si, en effet, dans la préparation du sel ammoniacal, on n'ajoute au molybdate d'ammoniaque que la moitié de l'acide sélénieux nécessaire à la formation du molybdosélénite d'ammonium, on voit se déposer, même à chaud, une poudre blanche, cristalline, d'un sel ammoniacal ayant pour formule $5MoO^3.SeO^2.2(AzH^4)^2O + 2H^2O$. Ce composé est le point de départ d'une nouvelle série de sels parmi lesquels j'ai préparé ceux de potassium et de baryum.

» L'acide correspondant n'a pu être obtenu cristallisé de même que celui des molybdosélénites à 10 molécules d'acide molybdique. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les iodosulfures d'arsenic et d'antimoine.* Note de M. L. **Ouvrard**, présentée par M. Troost.

« On connaissait déjà deux iodosulfures d'arsenic représentés par les formules AsS^2I et AsS^3I^2, obtenus par R. Schneider [1], en faisant réagir l'iode sur le réalgar et l'orpiment. Nous avons cherché à préparer quelques-uns de ces corps par les méthodes qui nous avaient permis d'obtenir les chlorosulfures d'arsenic et d'antimoine [2].

» A froid, l'hydrogène sulfuré sec ne réagit pas sur l'iodure d'arsenic. Mais, si l'on chauffe vers 200°, une partie de l'iodure d'arsenic se volatilise lentement et est entraînée par le courant gazeux, tandis qu'une autre partie est attaquée et transformée en iodosulfure cristallisé, qui reste à la partie inférieure du ballon où se fait la réaction. Le produit obtenu, moins soluble dans le sulfure de carbone que l'iodure, répond à la formule As^2S^5I ou AsS^3, AsS^2I.

» L'analyse de ce composé a été conduite comme celle des chlorosulfures que nous avons décrits précédemment, par attaque en tube scellé par l'acide nitrique et le nitrate d'argent.

» On peut obtenir un autre iodosulfure de formule $AsSI^2$, en faisant réagir l'iodure d'arsenic sur le sulfure : en effet, si l'on maintient fondu pendant longtemps, à l'abri de l'air, un mélange de sulfure d'arsenic avec un excès d'iodure, on obtient après refroidissement une masse, entièrement soluble dans le sulfure de carbone, et qui, par cristallisations successives dans ce dissolvant, abandonne d'abord de l'iodure d'arsenic, puis de petits cristaux aiguillés de l'iodosulfure $AsSI^2$.

» Si l'on emploie, au contraire, un excès de sulfure d'arsenic, on obtient l'iodosulfure AsS^2I décrit par Schneider.

» Il est à remarquer qu'il est nécessaire de prolonger l'action de la chaleur pendant un temps suffisant, sans cela la combinaison est incomplète.

» L'action de l'iode sur le sulfure d'antimoine a été étudiée par Henry et Garot [3] et par R. Schneider [4].

---

(1) R. Schneider, *Journal für prakt. Chemie*, 2e série, t. XXIII, p. 486.
(2) *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1516.
(3) Henry et Garot, *Journ. de Pharm.*, t. X, p. 511.
(4) R. Schneider, *Ann. Pogg.*, t. CX, p. 147.

» Henry et Garot avaient obtenu de l'iodure d'antimoine et un iodosulfure en feuilles de fougère, ou en lames brillantes, translucides, d'un rouge coquelicot, décomposables à froid par l'alcool et l'éther avec dissolution d'iode. Ils attribuaient à ce corps la formule SbS^3I^3. Schneider, dans les mêmes conditions, avait obtenu, outre l'iodure d'antimoine, l'iodosulfure SbS^2I, insoluble dans le sulfure de carbone.

» Nous avons cherché à reproduire ces expériences en faisant varier la proportion d'iode. Un mélange de parties égales d'iode et de sulfure d'antimoine précipité ne tarde pas à s'échauffer, et la réaction commence à la température ordinaire; on la complète en chauffant doucement. On obtient ainsi un culot rouge cinabre, formé d'aiguilles enchevêtrées de l'iodosulfure SbS^2I, retenant un peu d'iodure d'antimoine, que l'on enlève par le sulfure de carbone bouillant.

» En prenant 2 parties d'iode pour 1 partie de sulfure et plaçant le mélange dans un tube scellé vide d'air et chauffé seulement à la partie inférieure, on constate, après quelques heures, que les produits qui ont distillé vers les parties froides du tube ont formé des dépôts distincts : à la partie supérieure de l'iode sensiblement pur, puis quelques lamelles d'iodure d'antimoine, et un enchevêtrement de cristaux en feuilles de fougère, qui semblent être ceux obtenus par Henry et Garot; enfin, au fond du tube, un culot de sulfure d'antimoine surmonté de longues aiguilles de l'iodosulfure SbS^2I, tapissant les parois du tube.

» La partie intermédiaire, séparée mécaniquement de l'iodure d'antimoine aussi exactement que possible, nous a donné un iodosulfure répondant à la formule SbS^2I^3, soluble dans le sulfure de carbone sec et cristallisant à l'abri de l'air, mais très facilement décomposable, sous l'influence de l'air humide, en iodure d'antimoine et soufre. Nous avons d'ailleurs obtenu le même produit par l'action, à la température ordinaire, de l'acide iodhydrique sec sur le chlorosulfure SbS^2Cl^3.

» L'hydrogène sulfuré sec réagit aisément sur l'iodure d'antimoine aux environs de 150°; la réaction est assez lente, mais très nette, l'iodure rouge se transforme en cristaux brun rougeâtre, insolubles dans le sulfure de carbone, de l'iodosulfure SbS^2I décrit plus haut. A température plus élevée, la décomposition est totale et l'on obtient du sulfure d'antimoine cristallisé.

» L'analyse de ces composés a été conduite de la manière suivante, applicable aux chlorosulfures : on attaque en tube scellé par l'acide nitrique fumant et l'on dose l'acide sulfurique comme dans le cas des iodo-

sulfures d'arsenic. Il reste sur le filtre de l'iodure d'argent et de l'acide antimonique contenant un peu d'argent. On traite alors ce résidu par le zinc pur, exempt d'arsenic et de plomb, à une douce température; au bout de quelques heures, la réduction est complète, on élimine l'iodure de zinc par lavage et l'on dose l'iode dans la liqueur filtrée; le résidu, qui contient de l'antimoine, de l'argent et un excès de zinc, est traité par l'acide nitrique pour dissoudre l'argent et le zinc, tandis que l'antimoine reste à l'état d'acide antimonique que l'on dose. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur la dissociation du plombate de chaux.* Note de M. H. **Le Chatelier**, présentée par M. Daubrée.

« Un chimiste anglais, M. Kassner, a proposé, il y a quelques années, de remplacer dans la fabrication de l'oxygène l'emploi du bioxyde de baryum par celui du plombate de chaux. Ce composé, sous l'action de la chaleur, se dissocie en abandonnant une partie de son oxygène

$$PbO^2, 2CaO = PbO + 2CaO + O.$$

» Je me suis proposé d'effectuer sur la dissociation de ce composé quelques déterminations numériques, semblables à celles que j'ai faites antérieurement sur le bioxyde de baryum, pensant que le rapprochement de ces nombres pourrait être utile pour comparer les deux procédés de fabrication de l'oxygène.

» Voici les tensions observées à différentes températures pour la dissociation du plombate de chaux.

Températures.	Pressions en millimètres de Hg.
880°	47^mm
940	112
950	117
1020	350
1060	557
1070	570
1100	940
1110	1040

» La dissociation se produit donc à une température plus élevée que

pour le bioxyde de baryum. La température à laquelle on chauffe ce corps dans la fabrication industrielle de l'oxygène est celle qui correspond à une tension de $\frac{1}{10}$ d'atmosphère, soit 700° d'après mes anciennes mesures. La température correspondante pour le plombate de chaux serait de 900°, soit de 200° plus élevée. C'est là un grand inconvénient, en raison de l'accroissement de la consommation du combustible qu'entraînerait cette élévation plus grande de température, et de l'accélération de l'oxydation des cornues en fer qui résulterait de la même cause. Par contre, le plombate de chaux a sur la baryte le grand avantage d'absorber beaucoup plus rapidement et plus complètement l'oxygène, en raison de la fusibilité de l'oxyde de plomb, et de ne pas nécessiter la dessiccation et décarbonatation préalables de l'air. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la benzoylcinchonine.* Note de M. **E. Léger**, présentée par M. Henri Moissan.

« La benzoylcinchonine a été préparée, pour la première fois, en 1858, par M. Schützenberger (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 233), qui a déduit sa composition de l'analyse du chloroplatinate. Ce corps a été décrit, à cette époque, comme « une masse gluante, incolore, durcissant peu à peu, » non susceptible de se changer en cristaux ».

» J'ai eu récemment l'occasion de préparer la benzoylcinchonine en quantité assez notable, et je n'ai pas tardé à m'apercevoir que ce corps pouvait cristalliser dans certaines conditions. J'ai cru, dès lors, devoir reprendre son étude.

» *Préparation.* — Le procédé que j'ai suivi est celui de M. Schützenberger, légèrement modifié. 50gr de cinchonine précipitée et sèche sont introduits dans une fiole avec 30gr de chlorure de benzoyle. La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur. On chauffe au bain-marie, pendant une heure, la fiole préalablement bouchée; puis, la réaction terminée, on reprend par l'eau le produit visqueux qui s'est formé. On ajoute à la solution ainsi obtenue un excès d'AzH^3, et l'on agite avec de l'éther, lequel s'empare de la benzoylcinchonine. La solution éthérée, lavée à l'eau, est évaporée à un faible volume, puis abandonnée jusqu'au lendemain. On sépare par décantation la solution éthérée de benzoylcinchonine d'un dépôt cristallin de cinchonine non attaquée et on l'évapore à siccité. Le résidu visqueux, légèrement coloré en jaune paille, est abandonné sous une cloche à acide sulfurique jusqu'à solidification complète. On le pulvérise alors et on le redissout dans l'éther absolu. La solution filtrée et convenablement concentrée abandonne au bout de vingt-quatre heures la benzoylcinchonine sous forme de cristaux.

» *Propriétés.* — La benzoylcinchonine se présente en cristaux prismatiques incolores et inodores, accolés les uns aux autres pour former des masses radiées ayant un éclat gras. Insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther saturé d'eau, elle donne avec ces dissolvants des solutions sirupeuses qui peuvent rester plus de six mois sans cristalliser. Beaucoup moins soluble dans l'éther absolu, elle cristallise facilement de ce dissolvant. Les cristaux sont surtout nets si l'on ajoute à cette solution une à deux gouttes d'eau de façon à ralentir la cristallisation. Ils sont anhydres, se ramollissent à 103° et fondent à 105°-106° (non corrigé) en un liquide incolore.

» Au point de vue chimique, la benzoylcinchonine se conduit comme la cinchonine, c'est-à-dire qu'elle se combine avec les acides pour donner deux séries de sels, les uns basiques, les autres neutres, c'est donc une base diacide. Les propriétés basiques de la benzoylcinchonine sont cependant plus faibles que celles de la cinchonine. Elle sature difficilement les acides, et son chlorhydrate neutre (avec 2HCl) perd par la chaleur la moitié de son HCl ([1]). Elle donne, avec les éthers à hydracides, deux séries de composés d'addition contenant 1 ou 2 molécules d'éther. Sa composition répond à la formule $C^{38}H^{21}(C^{14}H^{5}O^{2})Az^{2}O^{2}$ ([2]). Elle constitue le véritable éther benzoïque de la cinchonine considérée comme phénol; car la potasse alcoolique la dédouble en acide benzoïque et cinchonine; cette dernière ayant toutes les propriétés de la cinchonine ordinaire, y compris le pouvoir rotatoire ([3]).

» La benzoylcinchonine agit sur la lumière polarisée; mais, tandis que la cinchonine est fortement dextrogyre, la base benzoylée est, au contraire, faiblement lévogyre. Voici les résultats obtenus avec l'alcool absolu :

$$t = 24° : \alpha_D = -22°,26\,(p=1); \quad -23°,95\,(p=2); \quad -25°,35\,(p=5).$$

» Ainsi donc, une réaction chimique, qui n'entraîne aucun changement dans la constitution de la cinchonine, une simple éthérification, a pour effet de faire passer le pouvoir rotatoire de la droite vers la gauche. Je dois dire que ce changement dans le signe de la rotation d'un corps, après son éthérification, ne constitue pas un fait isolé. Il a déjà été observé par

---

([1]) Sel séché à 140° — 150° renferme 8,52 de Cl; calculé pour HCl, 8,16.

([2]) C trouvé 78,02 — 78,08; calculé 78,39. H trouvé 6,71 — 6,78; calculé 6,53.

([3]) Trouvé $\alpha_D = +223°,1$, dans l'alcool absolu $p = 0,75$, $t = 17°$. Dans les mêmes conditions, Oudemans a trouvé $\alpha_D = +223°,3$.

M. A. Colson (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 175) pour l'acide diacétyltartrique, qui est lévogyre, bien que dérivant de l'acide tartrique dextrogyre.

» L'examen des chiffres ci-dessus montre, en outre, que le pouvoir rotatoire de la benzoylcinchonine augmente avec la concentration lorsqu'on opère en solution alcoolique. En solution acide, ce pouvoir rotatoire diminue avec la proportion d'acide employée et peut même passer de gauche à droite.

» Voici les résultats obtenus avec 1 équivalent de benzoylcinchonine :

I.	1 mol. HCl	$\alpha_D = -19^\circ,67$,	2 mol. HCl	$\alpha_D = -16^\circ,72$,
II.	$\frac{1}{2}$ mol. $S^2O^8H^2$	$\alpha_D = -17^\circ,18$,	1 mol. $S^2O^8H^2$	$\alpha_D = +10^\circ,68$.

» Le dissolvant employé était l'alcool à 30°, $t = 24^\circ$, $p = 1,327$.

» *Sels de benzoylcinchonine.* — Ces sels se préparent en ajoutant à la benzoylcinchonine, dissoute dans l'alcool, la quantité théorique d'acide nécessaire pour les produire.

» Le chlorhydrate basique (1) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2, HCl + 2H^2O^2$ forme des tables transparentes.

» Le chlorhydrate neutre (2) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2, 2HCl + C^4H^6O^2$ cristallise de l'alcool absolu en aiguilles renfermant 1 molécule d'alcool.

» Le bromhydrate basique (3) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2, HBr + H^2O^2$ forme des aiguilles peu solubles.

» Le chloroplatinate (4) $C^{38}H^{21}(C^{14}H^5O^2)Az^2O^2, PtCl^6H^2$ masses jaune d'or formées d'aiguilles.

» *Dérivés alkylés.* — Ont été préparés et analysés : le monoiodométhylate, le diiodométhylate, le monoiodéthylate, le bromométhylate. Tous ces corps, sauf le diiodométhylate, cristallisent parfaitement.

» Nous avons l'intention d'étudier sur les autres bases du quinquina l'action du chlorure de benzoyle (5). »

---

(1) Cl trouvé 7,62; calculé 8,16. Eau trouvée 7,94; calculée 7,68.

(2) Cl trouvé 14,50; calculé 15,07. Perte de poids 9,65; calculé pour $C^4H^6O^2$, 8,89.

(3) Br trouvé 16,49; calculé 16,72. Eau trouvée 3,59; calculée 3,62.

(4) Pt trouvé 23,79; calculé 24,38.

(5) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Jungfleisch, au Conservatoire national des Arts et Métiers.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide sulfurique sur la pyrocatéchine et sur l'homopyrocatéchine* (¹). Note de M. H. **Cousin**, présentée par M. Henri Moissan.

« *Pyrocatéchine.* — Je mets en contact à froid 5ᵍʳ pyrocatéchine, 10ᵍʳ acide sulfurique pur : au bout de quelques jours le mélange se prend en une masse cristalline. Je dissous dans l'eau et, en traitant par le carbonate de baryte, j'obtiens des cristaux qui sont le sel de baryte d'un acide monosulfoné dérivé de la pyrocatéchine; ce sel de baryte est formé de petits prismes à arêtes rectangulaires, groupés en faisceaux : il est soluble dans l'eau, surtout à chaud, peu soluble dans l'alcool; sa solution traitée par le perchlorure de fer donne une belle coloration verte, passant au rouge par les alcalis; il a pour formule $[C^6H^3(OH)^2SO^3]^2Ba + 4H^2O$ [2].

» Le sel de potasse se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, groupées en étoiles : il est très soluble dans l'eau; insoluble dans l'alcool froid, peu soluble à chaud, sa formule est $C^6H^3(OH)^2SO^3K$.

» L'acide correspondant, en solution fortement concentrée et placée dans le vide, se prend en une masse cristalline formée de fines aiguilles blanches, groupées en étoiles : cet acide est très délisquescent, soluble dans l'alcool, l'éther; il se colore très rapidement sous l'influence de la lumière; son point de fusion est 53°-54°.

» L'action de l'acide sulfurique sur la pyrocatéchine à la température du bain-marie donne le même dérivé sulfoné; cependant, à cette température, j'ai constaté la formation d'une petite proportion d'un acide sulfoné à sel de baryte, très peu soluble, qui, à premier examen, me paraît identique au sel de baryte d'un acide disulfoné de la pyrocatéchine, acide dont il sera parlé plus loin.

» Barth et Schmidt [3], dans l'action ménagée de la potasse fondante sur un des phénols disulfonés, ont obtenu un acide monosulfoné de la pyrocatéchine qui est un isomère de celui que j'ai préparé : en effet, le sel de baryte de l'acide de Barth et Schmidt ne contient pas d'eau de cristallisation.

---

[1] Ce travail a été fait au laboratoire de M. Jungfleisch, à l'École de Pharmacie.

[2] *Analyse.* — $C = 24,34$, $24,60$; $H = 3,16$, $3,18$; $Ba = 23,35$, $23,40$; Calculé : $C = 24,53$; $H = 3,06$; $Ba = 23,33$.

[3] *Berichte,* t. XII, p. 1260.

» J'ai essayé l'action de l'acide sulfurique sur la pyrocatéchine à une température supérieure à 100°, à 130°; la pyrocatéchine se détruit en partie et il y a dégagement d'acide sulfureux.

» L'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride agit différemment sur la pyrocatéchine. Je chauffe au bain-marie 1 partie de pyrocatéchine, 5 parties de cet acide sulfurique; au bout d'une demi-heure le mélange se prend en masse; en saturant par le carbonate de potasse et après séparation du sulfate de potasse, j'obtiens un sel qui diffère complètement par l'aspect du sel de potasse monosulfoné; il cristallise en petits prismes obliques isolés, d'un blanc légèrement jaunâtre; soluble dans l'eau, surtout à chaud, peu soluble dans l'alcool concentré. Sa formule est $C^6H^2(OH)^2(SO^3K)^2 + HO^2$ (1).

» C'est donc le sel de potasse d'un acide disulfoné de la pyrocatéchine.

» Le sel de baryte est en petits prismes microscopiques groupés en rosettes; il est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud; il est difficile de l'obtenir blanc, car il se colore très facilement en rouge par évaporation de ses solutions, même dans le vide. La solution de l'acide correspondant concentrée et placée dans le vide reste sirupeuse; fortement refroidie elle se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles groupées en étoiles. En résumé l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur la pyrocatéchine m'a donné un dérivé monosulfoné; l'acide à 30 pour 100 d'anhydride un acide disulfoné.

» *Homopyrocatéchine.* — J'ai fait agir en différentes proportions et à diverses températures l'acide sulfurique ordinaire et l'acide à 30 pour 100 d'anhydride sur l'homopyrocatéchine : dans toutes ces circonstances, je n'ai eu qu'un seul dérivé monosulfoné. A froid la formation de cet acide demande plusieurs jours; à 100°, il suffit de quelques heures; vers 130°, l'homopyrocatéchine est détruite, et il y a dégagement d'acide sulfureux.

» En me plaçant dans les conditions suivantes, j'ai eu le meilleur rendement : je chauffe au bain-marie pendant quatre heures 10gr d'homopyrocatéchine, 20gr d'acide sulfurique à 30 pour 100 d'anhydride; au moyen du carbonate de baryte, j'obtiens un sel que je purifie par plusieurs cristallisations. C'est le sel de baryte d'un acide monosulfoné de l'homopyrocatéchine, il est en petits prismes allongés, groupés en étoiles, transparents, brillants, prenant à la lumière une teinte légèrement rose; il est peu soluble

---

(1) *Analyse.* — C = 19,98, H = 1,96, S = 17,85, K = 21,19, 21,27, 21,17. Calculé : C = 19,78, H = 1,64, S = 17,58, K = 21,42.

dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Il a pour formule $[C^7H^5(OH)^2SO^3]^2Ba + 3H^2O$ (¹).

» Le sel de potasse se présente sous forme de fines aiguilles à éclat nacré formant de petites masses sphériques; ces cristaux prennent une teinte rosée sous l'influence de la lumière; il est très soluble dans l'eau, même à froid, soluble dans l'alcool absolu bouillant; il a pour formule $C^7H^5(OH)^2SO^3K + H^2O$ (²).

» L'acide correspondant se prend dans le vide au bout de quelque temps en une masse cristalline formée de longues aiguilles étoilées se colorant en brun à la lumière; il est déliquescent, très soluble dans l'alcool, l'éther; son point de fusion est 93°-94°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un procédé de combinaison directe des carbures éthyléniques et aromatiques.* Note de M. **A. Brochet**, présentée par M. P. Schützenberger.

« Diverses synthèses ont été réalisées, il y a deux ans, par union directe du groupe méthylique des méthylbenzènes avec le cinnamène, en présence d'acide sulfurique (G. Kraemer et A. Spilker, *D. ch. G.*, t. XXIII, p. 3169); j'ai pensé que cette action pourrait être généralisée et que les carbures de la série éthylénique devaient se combiner au benzène et à ses dérivés.

» Dans une Note précédente sur les carbures pyrogénés formés dans l'industrie du gaz comprimé (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 601), j'ai signalé dans ces produits la présence d'une quantité notable d'hexylène normal α (5 hexène)

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH = CH^2$$

que l'on arrive facilement à séparer par fractionnement au moyen d'une colonne Le Bel à quinze boules; la portion 67°-68°, obtenue après une

(¹) *Analyse.* — Trouvé : C = 28,45, 27,97; H = 3,64, 3,54; Ba = 22,80, 23,10, 22,82, 23; S = 10,68. Calculé : C = 28,14; H = 3,35; Ba = 22,94; S = 10,72 pour 100.

(²) Trouvé : K = 14,96, 15,21; S = 12,75 pour 100.
Calculé : K = 15 S = 12,30 pour 100.

dizaine de tours, ne renferme comme impureté qu'un peu de benzène; c'est avec ce produit que j'ai entrepris mes essais.

» Pour effectuer la combinaison des deux carbures, on opère de la façon suivante : une certaine quantité de benzène cristallisable est additionnée d'hexylène et agitée avec 10 pour 100 environ d'acide sulfurique ordinaire à 66° Baumé. Les deux liquides (principalement l'acide) noircissent fortement, le mélange s'échauffe et il se dégage de l'anhydride sulfureux; dès que la première action est terminée et après refroidissement on ajoute successivement de nouvelles portions du carbure éthylénique en agitant constamment; on peut ainsi introduire en hexylène une quantité correspondant à la moitié du benzène employé. Il faut avoir soin de renouveler au moins une fois l'acide à la fin de l'opération, pour s'assurer de la disparition complète de l'hexylène, il ne doit plus y avoir d'élévation de température; on décante alors la couche supérieure, laquelle est lavée une première fois à l'eau, puis avec une lessive étendue de soude caustique; le produit se décolore. Le benzène en excès est chassé facilement, grâce à la grande différence entre les points d'ébullition de ce liquide et du produit obtenu, lequel est constitué par un carbure très pur distillant entre 207° et 209°; on obtient ainsi, pour une certaine quantité d'hexylène, un poids égal d'hexylbenzène, le rendement est donc de 50 pour 100 environ.

» On peut avantageusement employer pour cette préparation les portions 70°-80° du fractionnement des huiles légères du gaz comprimé, lesquelles ne renferment que du benzène et de l'hexylène, et constituent les résidus de préparation de ce dernier corps.

» L'hexylbenzène ainsi obtenu a été formé par simple addition

$$C^6H^6 + C^6H^{12} = C^6H^5.C^6H^{13}.$$

» La moyenne de trois analyses a donné

$$C = 88,6, \qquad H = 11,2.$$

» C'est un liquide incolore mobile, bouillant à 208° sous la pression ordinaire, il possède une odeur assez tenace rappelant celle des carbures térébéniques et dont la densité $D_4^{15} = 0,869$; son indice de réfraction, $n_{15} = 1,492$.

» Le pouvoir réfringent moléculaire calculé pour ces valeurs d'après la formule $\frac{P}{D} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ est égal à 53,93.

» La théorie indique 53,82 pour $C^{12}H^{18}$ (en ajoutant trois fois la valeur de la liaison éthylénique pour le noyau benzène).

» Ce carbure se combine au brome à froid en dégageant immédiatement de l'acide bromhydrique et en donnant une série de produits; avec l'acide sulfurique fumant, il donne facilement un dérivé sulfoné dont le sel de

baryum répond à la formule

$$(C^{12}H^{17}SO^3)^2Ba, 2H^2O.$$

Ce dérivé est soluble dans l'eau et l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid; il cristallise en magnifiques lamelles nacrées.

» Le sel de calcium présente les mêmes solubilités.

» L'hexylbenzène réduit lentement à froid, plus rapidement à chaud, le manganate et le permanganate de potassium; la destruction de la molécule paraît être complète, on n'obtient qu'une faible quantité d'acide oxalique.

» L'acide azotique étendu légèrement donne de l'acide benzoïque, ce qui établit nettement l'existence d'une seule chaîne latérale.

» Enfin, en faisant tomber goutte à goutte le carbure dans une solution bouillante de mélange chromique, les eaux entraînées immédiatement, soumises à une ébullition prolongée en présence d'un alcali, donnent les réactions des formiates.

» La présence de ces acides dans les produits d'oxydation indique la constitution suivante pour cet hexylbenzène :

$$C_6H_5-\overset{CH^3}{\overset{|}{CH}}-C^4H^9,$$

c'est donc un méthylbutyltoluène ou méthylbutylphénylméthane.

» Quant à sa formation, on peut admettre les équations suivantes

$$SO^4H^2 + CH^2{:}CH.C^4H^9 = SO^4H.\overset{CH^3}{\dot{C}H}.C^4H^9,$$

$$SO^4H.\overset{CH^3}{\dot{C}H}.C^4H^9 + C^6H^6 = C^6H^5.\overset{CH^3}{\dot{C}H}.C^4H^9 + SO^4H^2.$$

» Ce procédé de synthèse est général avec les carbures éthyléniques; mais, avec les amylènes, les rendements sont moins bons qu'avec l'hexylène normal; il se forme de grandes quantités de goudrons dus à la polymérisation facile de ces produits; d'ailleurs la difficulté de les purifier ne permet pas d'obtenir d'amylbenzènes purs.

» Le toluène se comporte de la même façon que le benzène; l'étude complète des produits obtenus n'est pas achevée; il sera intéressant de voir si la soudure se fait au chaînon méthyl, comme l'ont indiqué les auteurs déjà cités, dans l'action réciproque du cinnamène sur les différents xylènes; ou bien si la liaison se fait sur le noyau en position ortho, méta ou para, comme l'action du benzène permet de le faire supposer [1]. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essai de diagnose des acides amido-benzoïques isomériques et de quelques autres composés aromatiques.* Note de M. **Œchsner de Coninck.**

« Les réactions des trois acides amido-benzoïques que j'ai fait connaître dans différentes Communications présentées à l'Académie, en 1892 et 1893, différencient nettement ces trois isomères, mais ne permettent pas d'en effectuer la diagnose d'une manière pratique. J'ai donc été amené à rechercher un procédé simple de diagnose; je l'ai trouvé en étudiant l'action de la lumière solaire et de la lumière diffuse sur les solutions alcooliques ou éthérées de ces acides.

» J'ai étudié en outre, au même point de vue, les trois acides nitrobenzoïques, les trois acides oxybenzoïques et l'acide benzoïque, dont tous ces composés sont des dérivés; j'ai examiné enfin les trois diphénols isomériques : la résorcine, l'hydroquinone et la pyrocatéchine.

» I. Acides amido-benzoïques. — J'ai d'abord exposé au grand soleil les trois acides secs et pulvérulents; dans ces conditions, ils restent inaltérés; mais, si l'on humecte l'isomère ortho avec un peu d'alcool ou d'éther, il ne tarde pas à prendre une teinte brunâtre.

» Les solutions alcooliques des trois acides ont été ensuite exposées au grand soleil et à la lumière diffuse.

» A la lumière solaire, la solution ortho a montré immédiatement une fluorescence d'un bleu vif qui s'est maintenue pendant toute la durée de l'exposition. D'abord incolore, elle est devenue rouge-brun par transparence. La solution méta, au bout du même temps, s'est colorée en rouge vif; une légère fluorescence bleue est apparue, mais sans se maintenir. La solution para était colorée en jaune clair; à la longue, la teinte a passé au jaune orangé; aucune fluorescence.

» *Solutions éthérées.* — Après deux heures d'exposition au grand soleil, la solution ortho prend une teinte rouge orangé; cette teinte peu stable vire au bout de quelques jours au jaune pâle.

---

[1] Travail fait à l'École de Physique et Chimie. Laboratoire de M. Étard.

» La solution méta, dans les mêmes conditions, se colore en jaune clair; mais il est à remarquer que l'acide méta n'est que partiellement dissous, *qu'il s'est coloré en rouge-brun dans les parties qui sont au contact de l'éther*, et qu'il s'est formé un enduit brun, le long du tube, qui est insoluble ou à peine soluble dans l'éther.

» Dans la solution para, on observe la production, à la longue, d'un enduit jaunâtre assez épais; quant à l'éther, il est incolore ou à peine coloré en jaune pâle.

» En lumière diffuse, la solution ortho devient peu à peu rouge brun; il y a formation d'un dépôt de même couleur sur les parois du tube; la solution méta devient jaune clair; une partie de l'acide méta, restée insoluble, *se colore en rouge brique au contact de l'éther, l'autre partie demeurant incolore*. La solution para ne subit aucune altération.

» La sensibilité des différentes solutions de l'acide ortho-amido-benzoïque, à la lumière solaire, est caractéristique; c'est ainsi que les solutions de cet acide dans l'acétone pure deviennent bientôt rouge Bordeaux; dans l'alcool méthylique, rouge grenat; dans le chloroforme, rouge Solférino; dans l'acide bromhydrique étendu, violet améthyste.

» II. Acides nitro-benzoïques. — Exposés à l'état sec et pulvérulent, au grand soleil, ces acides ne sont nullement altérés.

» *Solutions alcooliques*. — Dans les mêmes conditions, la solution ortho est incolore; les solutions méta et para se sont peu à peu colorées en jaune (l'expérience commencée le 15 mai a été terminée le 6 juillet).

» *Solutions éthérées*. — Au grand soleil la solution ortho se colore en jaune foncé, puis, à la longue, en rouge clair (lorsqu'une partie de l'éther s'est évaporée). La solution méta est orangée et l'on observe la formation d'un léger enduit brun et translucide sur les parois du tube. La solution para est devenue jaune; sur le tube s'est déposé un enduit rouge-orangé, épais et très adhérent. (Expérience de même durée.)

» III. Acides oxy-benzoïques. — Ces acides ont été dissous dans l'éther et les solutions exposées du 20 mai au 6 juillet, au grand soleil. Aucune altération, sauf pour la solution méta qui se colore *très légèrement* en jaune.

» IV. Acide benzoïque. — Pendant le même laps de temps, la solution éthérée de cet acide et l'acide lui-même ont résisté à l'action des radiations solaires si particulièrement intenses cette année.

» V. Diphénols. — Poids égaux de résorcine, d'hydroquinone, de pyrocatéchine ont été dissous dans l'éther. Au grand soleil, et du 7 juin au 7 juillet, voici les différences observées :

» 1° La solution de résorcine passe rapidement au jaune, puis à l'orangé, mais cette dernière teinte, peu stable, vire de nouveau au jaune clair; il y a formation d'un léger enduit jaune-brun dans le tube.

» 2° La solution de pyrocatéchine passe bientôt au jaune foncé, puis au brun, et prend finalement une belle teinte ambrée; elle reste limpide.

» 3° La solution d'hydroquinone est celle qui présente le plus de résistance; ce n'est qu'à la longue qu'elle se colore en jaune pâle; elle demeure limpide.

» Conclusion. — On peut distinguer les isomères amido-benzoïques et nitro-benzoïques, et les diphénols, en préparant leurs solutions alcoo-

liques ou éthérées et en les exposant à la lumière solaire ou diffuse. La diagnose est possible, non pas seulement à cause des différentes colorations qui se révèlent, mais à cause du plus ou moins de stabilité au soleil des teintes produites, et surtout en raison des vitesses très inégales avec lesquelles ces colorations se manifestent. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le géraniol.* Note de M. **Ph. Barbier.**

« Pour compléter les recherches que j'ai entreprises sur les alcools à chaîne ouverte, répondant à la formule $C^{10}H^{18}O$, j'ai étudié le géraniol extrait de l'essence d'*Andropogon Schœnanthus,* que l'on trouve dans le commerce sous le nom d'*essence de géranium hindoue*.

» Cette essence, soumise à une série de distillations fractionnées dans le vide, donne environ 75 pour 100 d'un liquide bouillant très régulièrement à 126°-127° sous une pression de 16^{mm}; cette substance constitue le géraniol $C^{10}H^{18}O$, contenant une trace d'un sesquiterpène qui augmente sa densité et lui communique l'activité optique. Il présente en effet, à cet état, une densité à 0° de 0,9119 et une déviation à gauche de 11°54′ sous une épaisseur de $0^{m},4$ à la température de 24°.

» D'après les recherches de Semmler (1) le géraniol possède la constitution :

$$\begin{array}{l} CH - CH^2 - CH \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} \\ \| \\ CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = CH - CH^2OH \end{array}$$

qui est celle d'un alcool primaire inactif contenant deux liaisons éthyléniques et donnant par oxydation énergique l'acide valérianique; de plus, cette formule laisse prévoir l'existence d'un stéréo-isomère ayant avec le géraniol les mêmes relations que le licaréol avec le licarhodol (2).

» J'ai donc étudié l'action de l'anhydride acétique en vase clos à 150° sur le géraniol; dans ces conditions, il ne se produit que de l'éther géraniol acétique.

» Cet éther répond rigoureusement à la formule $C^{10}H^{17}OC^2H^3O$; c'est

(1) Semmler, *D. ch. G.,* t. XXIII, p. 1098.
(2) Ph. Barbier, *Comptes rendus,* t. CXVI, p. 1200; 1893.

un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, bouillant à 129°-130° sous une pression de $14^{mm},5$; sa densité à 0° est égale à 0,9388; ses indices sont

$$n_r = 1,4614, \qquad \lambda_r = 645,$$
$$n_b = 1,4758, \qquad \lambda_b = 452,6,$$

à la température de 24°.

» Traité par la potasse alcoolique, il est très rapidement saponifié et régénère le géraniol, que deux rectifications fournissent à l'état de pureté complète.

» Le géraniol pur régénéré de l'acétate est un liquide parfaitement incolore, légèrement huileux, doué d'une odeur beaucoup plus fine et plus suave que celle du géraniol primitif; il bout à 126°-127° sous une pression de 16^{mm}; sa densité à 0° est 0,9012; ses indices sont

$$n_r = 1,4750, \qquad \lambda_r = 645,$$
$$n_b = 1,4904, \qquad \lambda_b = 452,6,$$

à la température de 24°,1. Il dévie à gauche d'une quantité négligeable.

» Le géraniol, traité par le gaz chlorhydrique sec, donne un dichlorhydrate $C^{10}H^{18}Cl^2$, liquide bouillant à 142°-143° sous une pression de 16^{mm}. Il m'a été impossible d'isoler le chlorure de géranyle $C^{10}H^{17}Cl$ signalé par Jacobsen.

» Ce dichlorhydrate, décomposé par une solution acétique bouillante d'acétate de potassium, m'a donné du dipentène, que j'ai caractérisé par le point de fusion de son tétrabromure.

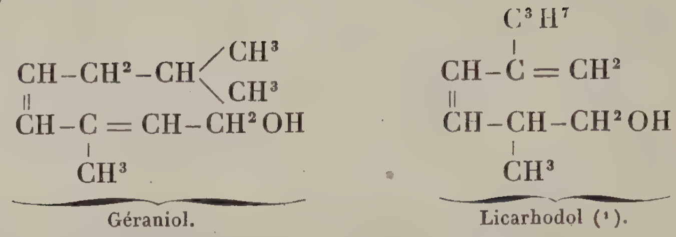
» Ainsi le géraniol se présente comme la modification stéréochimique stable; le passage à travers la combinaison acétique ne lui a fait subir qu'une purification sans aucun changement isomérique.

» D'après une récente Communication, M. Bouchardat [1] a retiré de l'essence de lavande un linalol qu'il considère comme identique au licaréol et qu'il a transformé au moyen de l'anhydride acétique en éther géraniol acétique et finalement en géraniol. Si le linalol de M. Bouchardat est identique au licaréol, c'est le licarhodol qui s'est formé dans cette réaction et non pas le géraniol; ces deux alcools se différencient nettement l'un de l'autre, à la fois par leur constitution et par leurs propriétés

---

[1] G. Bouchardat, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1253; 1893.

physiques ;



» Le Tableau ci-dessous met en regard les propriétés physiques des deux corps et celles de leur éther acétique :

	Géraniol.	Licarhodol.
Point d'ébullition.......	126°-127°, $h = 16^{mm}$	125°-126°, $h = 17^{mm}$
Densité à 0°............	0,9012	0,8956
Indices	1,4750 1,4904	1,4740 1,4850
	inactif	faiblement lévogyre

	Éther acétique.	
Point d'ébullition........	129°-130°, $h = 14^{mm},5$	135°, $h = 21^{mm},5$
Densité à 0°.............	0,9388	0,9298
Indices	1,4614 1,4758	1,4593 1,4734

» D'après les résultats indiqués par M. G. Bouchardat, le linalol de l'essence de lavande spic n'est autre chose que la modification stéréo-isomérique instable du géraniol, jouant vis-à-vis de celui-ci le même rôle que le licaréol vis-à-vis du licarhodol, ce qui confirme et généralise les faits signalés dans mes précédentes Communications. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Influence de l'acidité des moûts sur la composition des flegmes.* Note de M. L. **Lindet**, présentée par M. Duclaux.

« J'ai fait connaître en 1888 et en 1891 (²) le résultat de plusieurs expériences qui toutes tendent à démontrer que la plus grande partie des alcools supérieurs est, pendant la fermentation alcoolique, produite par des organismes étrangers à la levure. Les expériences que j'ai l'honneur

(¹) Ph. Barbier, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1062; 1893.
(²) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 182; t. CXII, p. 102 et 663.

de présenter aujourd'hui à l'Académie viennent encore, si l'on admet l'interprétation qu'il me semble naturel de leur donner, aboutir à la même conclusion.

» Pour prémunir les moûts contre l'invasion de certains ferments étrangers, le distillateur trouve souvent intérêt à les aciduler au moyen d'un acide minéral (sulfurique, chlorhydrique, fluorhydrique); cette manière de faire offre l'avantage incontesté d'augmenter le rendement brut en alcool, en empêchant les acides lactique et butyrique de se former aux dépens des sucres. Quelquefois aussi, et pour répondre à certains besoins spéciaux, le distillateur ne cherche pas à éviter la fermentation lactique, il la provoque au contraire et la laisse se développer en même temps que la fermentation alcoolique. Dans le premier cas, l'acidité, réglée au début par l'addition d'acide minéral, change peu pendant la fermentation; dans le second, l'acidité, presque nulle au moment de la mise en levain, augmente progressivement et, comptée en acide sulfurique, atteint à la fin plus de 3^{gr} par litre.

» J'ai pensé qu'il était intéressant de rechercher l'influence qu'exercent ces changements dans l'acidité du moût qui fermente, sur la composition du flegme, qui résulte de sa distillation, et spécialement sur leur teneur en alcools supérieurs.

» J'ai préparé $2^{hlit},500$ de moût de grains (maïs, seigle, malt d'orge) que j'ai divisé en deux moûts égaux; l'un d'eux a été additionné de $1^{gr},5$ d'acide sulfurique par litre; l'autre n'a reçu aucune addition d'acide. Ils ont été, côte à côte, ensemencés au moyen d'une levure industrielle contenant du ferment lactique; ils ont fermenté régulièrement, dans les conditions d'acidité précisées plus haut, et, quand leur fermentation a été terminée, tous deux ont été distillés dans un même alambic; puis les flegmes ont été soumis, dans des conditions rigoureusement identiques, à la distillation fractionnée, pour y rechercher les alcools supérieurs. Les résultats ont été les suivants :

	Alcools supérieurs insolubles dans l'eau par litre d'alcool à 100°.
Moût additionné d'acide sulfurique	$6^{cc},41$
Moût sans addition	$4^{cc},52$

» Pour m'assurer que ce résultat était d'ordre général, j'ai repris cette expérience en substituant à l'acide sulfurique un autre acide minéral, l'acide fluorhydrique, dont l'emploi préconisé par M. le D[r] Effront, tend à s'introduire dans nos distilleries.

» J'ai été assez heureux pour rencontrer un distillateur agricole, à Olizy (Ardennes), M. Marc de la Pérelle, qui, secondé par M. Pinaudier, ancien préparateur de M. Aimé Girard, a bien voulu s'associer à mon expérience. M. Pinaudier, qui dirigeait alors la distillerie, a fabriqué pour moi deux moûts de 3000^{kg} de pommes de terre, l'un en présence d'acide fluorhydrique, l'autre sans addition d'acide. Le premier fut ensemencé directement, l'autre au moyen de pieds de cuve lactiques. Les flegmes obtenus dans l'un et l'autre cas ont été récoltés, et il a été prélevé de chacun d'eux un échantillon de 50^{lit} qui m'a été adressé.

» Les deux flegmes, pris sous le volume de 40^{lit}, représentant 23^{lit} d'alcool à 100°, ont été analysés par la distillation fractionnée et j'ai obtenu :

	Alcools supérieurs insolubles dans l'eau par litre d'alcool à 100°.	Dont j'ai pu retirer alcool amylique par litre d'alcool à 100°.
Moût additionné d'acide fluorhydrique...	$2^{cc},05$	$1^{cc},43$
Moût sans addition....................	$1^{cc},65$	$1^{cc},00$

» On constate donc que les moûts prémunis contre l'invasion des ferments lactique et butyrique, par addition d'un acide minéral, renferment plus d'alcools supérieurs que les moûts dans lesquels ces ferments se sont librement développés. Il est fort difficile, étant donnée la multiplicité des causes qui peuvent intervenir dans la production des alcools supérieurs, de tirer de ces expériences des conclusions fermes. Mais il est une hypothèse qui, s'appuyant sur les récents travaux de M. Perdrix (¹) et de M. Grimbert (²), me paraît pouvoir être soutenue. Les bacilles que ces savants ont étudiés (*B. amylozyme, B. orthobutylicus*) sont capables de produire de grandes quantités d'alcools supérieurs; ils sont, de plus, arrêtés dans leur développement par une acidité exagérée. Or, n'est-il pas possible que des bacilles de ce genre puissent vivre en présence d'une acidité relativement faible, celle qui, par exemple, est déterminée par l'addition d'acide minéral, et qu'ils soient, au contraire, étouffés par l'acidité exagérée due à l'acide lactique qui se développe à la fin de la fermentation, au moment même où, comme je l'ai montré, les alcools supérieurs tendent à se former.

» J'ai pensé qu'il y avait également intérêt à porter mon attention sur les autres impuretés que renferment les flegmes ci-dessus désignés, et à estimer les proportions relatives d'aldéhydes, d'acides, d'éthers et de bases que l'on rencontre dans chacun d'eux.

(¹) Perdrix, *Annales de l'Institut Pasteur*, p. 287; 1891.
(²) Grimbert, *Annales de l'Institut Pasteur*, p. 353; 1893.

» La quantité d'aldéhyde décelée par le bisulfite de rosaniline était sensiblement la même dans l'un et l'autre flegme. Elle était très faible et je n'ai pas cru devoir la doser exactement. Les bases ont été obtenues par leur transformation en ammoniaque. Quant aux éthers, ils ont été saponifiés par la baryte, au réfrigérant à reflux. Le liquide a été filtré, saturé par l'acide carbonique, évaporé pour en chasser l'alcool et additionné d'acide sulfurique; la pesée du sulfate de baryte permet de calculer la somme des acides libres et combinés à l'état d'éthers, dont on déduit la quantité d'acides libres par un simple dosage alcalimétrique :

Par litre d'alcool à 100°.	Moût additionné d'acide fluorhydrique.	Moût sans addition.
	gr	gr
Bases	0,107	0,127
Acides (estimés en acide acétique)	0,780	1,370
Éthers (estimés en éther acétique)	0,430	1,470

» Les flegmes qui proviennent de moûts acidulés dès le début de la fermentation renferment donc plus d'alcools supérieurs que ceux obtenus de moûts non acidulés, mais ils contiennent moins de bases, d'acides volatils et d'éthers; ils doivent être considérés comme de meilleure qualité. Il est, en effet, aisé, par les procédés actuels de la rectification, d'éliminer complètement les alcools supérieurs; l'élimination des bases, des acides et surtout des éthers présente de plus grandes difficultés. »

CHIMIE AGRICOLE. — *Assimilabilité plus grande de l'azote nitrique des nitrates récemment formés*. Note de M. **P. Pichard**. (Extrait.)

« De tous mes essais, il ressort que l'azote nitrique est plus efficace, plus *assimilable,* quand il a été produit récemment ou qu'il vient d'échanger, en combinaison saline, une base pour une autre, notamment pour la potasse. Il y a là une question de statique moléculaire, que le progrès de la Physiologie végétale éclaircira plus tard.

» Au point de vue de la pratique agricole, nous croyons légitime d'étendre aux autres cultures les faits manifestés dans nos expériences sur le tabac. Peu de plantes, il est vrai, ont la faculté d'accumuler au même degré les nitrates dans leurs tissus (feuilles, tiges et racines) et nous avons

montré ailleurs [1] que c'est principalement à cette accumulation que le tabac doit sa combustibilité, et que l'art de cultiver le tabac, à ce point de vue, consiste à réaliser les conditions favorables à l'emmagasinement des nitrates dans les feuilles. Cependant notre expérience personnelle nous a permis de constater des faits analogues à l'égard de la betterave, du sorgho à sucre, de la vigne et du blé.

» Les agriculteurs reconnaissent que l'emploi des nitrates n'est bien efficace qu'au début de la végétation, lorsque les conditions météorologiques n'ont pas encore été favorables à la nitrification. Ils savent aussi que les pluies d'orage, chargées d'acide nitrique ou de nitrate d'ammoniaque récemment produits, sont particulièrement fertilisantes.

» La préférence accordée au nitrate de soude sur le nitrate de potasse, comme engrais chimique, n'est pas seulement justifiée par une raison d'économie, mais encore par une efficacité plus grande, résultant de sa transformation en salpêtre dans un sol bien pourvu de potasse. Enfin, la pratique qui consiste à répandre le nitrate de soude à petites doses répétées a un autre effet que d'éviter les pertes par l'entraînement des eaux, celui de fournir toujours à la plante du nitrate de potasse de formation récente.

» L'azote nitrique, dont la formation dans les tissus mêmes de la plante a été signalée par M. Berthelot, doit vraisemblablement, pour la même raison, être aussi plus assimilable que celui qui provient du sol.

» L'amélioration de la terre végétale par les amendements, calcaire, marne, argile, sable et plâtre, l'usage des engrais organiques, bref les traditions de la vieille culture ne sont pas à délaisser ; la production sera mieux assurée par les conditions rendant un sol apte à bien nitrifier, durant le cours de la végétation, que par l'emploi brutal des nitrates chimiques.

» A cet égard, l'analyse des terres végétales et des engrais organiques est à compléter. Outre la connaissance des doses d'éléments fertilisants, il importe à l'agriculteur de savoir si l'humus de son sol est capable de fournir, dans le cours de la végétation, assez d'azote nitrique aux plantes qu'il veut cultiver, l'effet produit par telle ou telle dose d'un amendement, et de recueillir les mêmes données à l'égard de tel engrais organique incorporé au sol. Cette recherche, aux mains d'un agriculteur habile, aboutit quelquefois, dans la pratique, après plusieurs années de culture. Mais il

---

[1] *Culture du tabac à fumer. Terrains et engrais favorables à la combustibilité*. Avignon, 1885.

y aurait lieu d'en abréger la durée et les frais, en expérimentant, comme nous l'avons fait nous-même, à la Station agronomique du Lézardeau, sur des terres nues, et comme nous l'avons recommandé aux agriculteurs de la région, dans une Conférence faite devant la Société d'Agriculture de Quimperlé, en novembre 1891 ([1]). »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la composition de la miellée du Tilleul.* Note de M. **Maquenne**, présentée par M. Dehérain.

« On sait que, pendant les années sèches, les feuilles de certains arbres, comme le tilleul et l'érable, se recouvrent fréquemment d'une exsudation poisseuse, qui peut devenir assez abondante pour tomber en gouttelettes sur le sol. Cette exsudation, qui a reçu le nom de *miellée* ou *miellat*, à cause de sa saveur, paraît être liée à l'existence d'un puceron qui vit alors en parasite sur la feuille; elle a donc une origine semblable à celle d'un grand nombre de mannes : il était intéressant de voir si la même analogie se retrouve dans la composition de ces différents produits.

» En 1869, M. Boussingault a étudié à ce point de vue la miellée du tilleul, recueillie par lui-même dans le jardin du Liebfrauenberg; dans son Mémoire, il y signale la présence du sucre ordinaire, mélangé de sucre interverti et d'un peu de dextrine ([2]). Ces conclusions, fondées uniquement sur l'examen de la miellée au polarimètre et sur la mesure de son pouvoir réducteur, avant et après l'hydrolyse, ne présentent *a priori* aucun caractère de certitude; j'ai cru utile de reprendre cette question, dont l'étude était particulièrement facile cette année, à cause de l'extrême abondance du miellat.

» Pour extraire la miellée des feuilles, il suffit de les laver un instant à l'eau ordinaire et de concentrer ensuite les liquides sur le bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. M. Boussingault avait commencé par leur faire subir une défécation à l'acétate de plomb; il m'a semblé préférable de ne pas employer ce réactif, qui, par l'acide acétique qu'il laisse plus tard mélangé au produit, détermine souvent l'hydratation des sucres complexes.

» Avec 100^{kg} de feuilles fraîches de tilleul, j'ai obtenu ainsi environ 1^{kg}

([1]) *Rôle des amendements calcaires : chaux, sable, marne et plâtre dans la végétation* (Quimperlé, 1892, imprimerie de l'*Union agricole*).

([2]) *Agronomie*, t. V, p. 33.

d'un sirop brun, possédant une saveur fortement sucrée, avec un arrière-goût un peu amer.

» Sous cette forme, le produit paraît être incristallisable, mais si on le traite d'abord par l'alcool faible, qui précipite une substance gommeuse, puis par l'alcool à 90°, on ne tarde pas à voir la masse se remplir de cristaux microscopiques qui s'attachent au verre partout où on l'a frotté.

» Ces cristaux sont sans aucun doute identiques à ceux que M. Boussingault a vus se produire dans ses expériences et que cet auteur a pris pour du sucre ordinaire; cependant ils ne présentent aucune des propriétés de la saccharose. Loin de là, il a été impossible, même après plusieurs purifications des sirops par l'alcool, d'obtenir aucun produit devenant lévogyre par l'interversion, ainsi que cela devrait être si le mélange était riche en sucre de canne. J'ajouterai d'ailleurs que les cristaux de sucre se dissolvent et disparaissent dans les sirops de miellée sans en provoquer la cristallisation, alors même qu'ils sont assez concentrés pour cristalliser d'eux-mêmes après quelques jours.

» Il était dès lors évident que le sucre cristallisable de la miellée devait être un polyglucose donnant par l'hydrolyse des produits dextrogyres : pour le déterminer, il fallait isoler les cristaux de la masse qui les emprisonnait; on y a réussi par un essorage et une suite de cristallisations dans l'alcool : on a pu de cette manière recueillir 100^{gr} d'une matière absolument blanche et pure qui s'est trouvée identique à la mélézitose de la manne de Perse et par conséquent au sucre découvert autrefois par M. Berthelot dans la manne du mélèze.

» En effet, le sucre de la miellée possède un pouvoir rotatoire dextrogyre égal à 88°,8, qui se réduit à 50° environ après l'hydrolyse complète; il donne lentement, par ébullition avec l'acétate de phénylhydrazine, un mélange de phényl-glucosazone ordinaire, très bien cristallisée, et de phényl-turanosazone gélatineuse, qui, d'après mes recherches antérieures, est absolument caractéristique de la biose qui se forme dans l'hydrolyse faible de la mélézitose; il fond exactement, sur le bloc, à la même température que la mélézitose de la manne du Turkestan, enfin ses dissolutions cristallisent rapidement au contact d'une amorce de mélézitose vraie, tandis qu'elles ne subissent aucune influence de la part des autres sucres.

» En même temps que la mélézitose, la miellée renferme un sucre réducteur, déjà signalé par M. Boussingault, et qui paraît être surtout formé de glucose ordinaire, car son pouvoir rotatoire ne change que fort peu

avec la température; enfin, on y trouve une matière gommeuse, que l'alcool précipite en partie sous la forme de flocons bruns.

» A cause de l'indétermination qu'entraîne la présence de ce dernier produit, il nous est impossible de fixer la composition quantitative du miellat, mais si l'on songe que 1^{kg} de sirop à 50 pour 100 nous a donné 100^{gr} de mélézitose cristallisée pure, nous ne croyons pas exagérer en estimant à près de 40 pour 100 la richesse du miellat brut en mélézitose. Il y aurait donc là une source nouvelle et parfois abondante de ce sucre intéressant, isomère de la raffinose, qui est encore aujourd'hui considéré comme relativement rare.

» En résumé, la miellée du tilleul est, par sa composition, comparable à la manne du mélèze étudiée par M. Berthelot, et à celle de l'*Alhagi camelorum*, où la présence de la mélézitose a été signalée pour la première fois par M. Villiers. »

ZOOLOGIE. — *Sur une nouvelle grégarine terrestre des larves de Mélolonthides de Provence*. Note de M. **Louis Léger**.

« M. Aimé Schneider a signalé, dans le tube digestif des larves de *Rhizotrogus* du centre de la France, deux grégarines : une Clepsidrinide, *Euspora fallax* et une Actinocéphalide, *Actinocephalus stelliformis*. J'ai retrouvé dans les larves de Mélolonthides (*Melolontha, Rhizotrogus*) de la Provence l'*Euspora fallax* associé à un type nouveau d'Actinocéphalides, *Stictospora provincialis*, bien différent de l'*Actinocephalus stelliformis* et par la forme toute particulière de ses spores et par la structure de son appareil de fixation.

» Dans une même larve, on trouve fréquemment réunies les deux espèces de grégarines, *Euspora* et *Stictospora*, mais en nombre très inégal, ce qui est d'ailleurs la règle générale chez les invertébrés qui hébergent plusieurs espèces de grégarines, l'une d'elles prenant une extension considérable aux dépens des autres. Dans le cas actuel, c'est le plus souvent l'*Euspora* qui l'emporte; les *Stictospora*, qui atteignent des dimensions considérables, sont relativement peu nombreux et cantonnés plus particulièrement dans la portion antérieure du tube digestif.

» Les états jeunes ou céphalins de *Stictospora* sont rares, car la chute de l'épimérite a lieu de très bonne heure et à l'ouverture du tube digestif on ne rencontre plus que des individus libres ou sporadins; il faut alors

inspecter minutieusement les parois intestinales pour y découvrir les jeunes encore fixés par leur épimérite aux cellules épithéliales.

» Cet épimérite représente une petite tête globuleuse, déprimée au sommet et relevée d'une dizaine de côtes saillantes, hyalines, terminées à la base par un mucron divergent. Un col très court le relie au protomérite. Très caduc, cet épimérite se flétrit bientôt et ne tarde pas à tomber, tandis que la jeune grégarine devenue libre grossit et s'allonge jusqu'à atteindre une longueur de 1^{mm} à 2^{mm}.

» L'épicyte est fortement strié longitudinalement; la couche musculoïde se distingue difficilement à cause de l'abondance des granulations entocytiques; quant au noyau, il est nettement ovalaire, avec une grande quantité de nucléoles sphériques renfermant chacun de nombreuses vacuoles.

» L'enkystement s'effectue normalement comme chez les autres polycystidées. Les kystes qui se rencontrent dans le cul-de-sac rectal de la larve sont sphériques, mesurant en moyenne $0^{mm},8$ de diamètre. Ils sont enveloppés d'une zone mucilagineuse épaisse et jaunâtre; leur paroi présente des bandes d'épaississement disposées en un réseau élégant à sa surface externe.

» La sporulation est très longue à s'effectuer; placé dans l'air humide, le kyste demande plus d'un mois pour atteindre sa complète maturité. Il est alors rempli de spores, sans qu'il se forme aucune espèce d'appareil de dissémination.

» Les spores sont donc mises en liberté par simple rupture de la paroi du kyste, et comme celle-ci est très résistante, la déhiscence naturelle ne se fait que fort tard, ce qui peut permettre aux spores ainsi protégées d'attendre le moment propice pour transmettre à une nouvelle génération de larves les germes du parasite qu'elles renferment.

» Ces spores sont tout à fait caractéristiques: au premier aspect, elles semblent simplement biconiques, mais il est facile de voir, après un examen attentif, que les pointes sont toujours déjetées d'un même côté du grand axe, en d'autres termes qu'elles sont légèrement incurvées, ce qui les rend symétriques par rapport à un axe faiblement curviligne, car leur coupe optique reste exactement circulaire. De plus, la paroi interne ou endospore est entièrement recouverte de petites papilles cylindriques, très nombreuses, et si rapprochées les unes des autres que cette enveloppe semble plutôt perforée d'une multitude de canalicules que réellement villeuse. Sous le microscope le sommet de chaque papille apparaît comme une petite tache circulaire, sombre ou claire suivant qu'on abaisse ou

qu'on élève l'objectif, de sorte que la spore présente aussi un aspect moucheté bien caractéristique (*Stictospora*). L'action des colorants rend cette structure plus apparente et permet, de plus, de déceler l'existence d'une épispore très mince, lisse, recouvrant le premier tégument et destinée sans doute à protéger, dans le kyste, chaque spore du contact de ses voisines.

» A l'intérieur des spores, les corpuscules falciformes apparaissent nettement avec leur rostre et leur noyau.

» La structure de l'appareil de fixation, le mode de déhiscence du kyste ainsi que la forme générale des spores ne permettent pas de placer la grégarine qui nous occupe ailleurs que dans la famille des Actinocéphalides; mais la forme de ses spores est particulièrement intéressante, car elle représente un type intermédiaire entre la spore biconique normale, caractéristique des Actinocéphalides, et la spore en croissant des Ménosporides. En effet, de même que l'on peut considérer cette dernière comme une spore cylindrique fortement incurvée sous l'influence d'une pression exercée perpendiculairement au grand axe [1], on peut regarder la spore du *Stictospora* comme une spore primitivement biconique également incurvée, mais faiblement, sous la même action.

» L'énergie évolutrice qui a présidé à ces deux modifications s'est ainsi effectuée de la même façon, mais avec une intensité différente.

» Quant à l'épimérite du *Stictospora*, la présence de côtes saillantes et mucronées le fait placer parmi les épimérites réguliers appendiculés, entre les genres *Corycella* et *Schneideria* dont il représente parfaitement une forme mixte.

» En somme, il résulte de l'étude morphologique des Grégarines dont les formes sont si nombreuses et si variées, que tous ces types se relient les uns aux autres par des modifications insensibles et constituent un groupe biologique dont tous les représentants forment une série parfaite, conduisant graduellement de la forme élémentaire coccidienne, la plus simple, à la forme polycystidée la plus compliquée. »

---

(1) L. Léger, *Morphologie des Grégarines, Tablettes zoologiques,* vol. III.

BOTANIQUE. — *Sur le rôle des tissus secondaires à réserves des Monocotylédones arborescentes* ([1]). Note de M. **H.-Jacob de Cordemoy**, présentée par M. Duchartre.

« Nombre d'auteurs ont étudié le mode d'accroissement diamétral des tiges aériennes et souterraines des Monocotylédones arborescentes. Mirbel ([2]), Karsten ([3]), Nägeli ([4]), Millardet ([5]), Wossidlo ([6]), Röseler ([7]), pour ne citer que les principaux, ont décrit la structure de l'appareil végétatif de la plupart de ces plantes.

» Mais toutes ces descriptions n'ont pour objet que de faire connaître l'origine et le développement du méristème secondaire, spécial à ce groupe de Monocotylédones, ainsi que la constitution anatomique du parenchyme et des faisceaux dérivant de l'activité de ce méristème.

» Les notions que nous possédons sur le rôle de ces formations secondaires si particulières sont fort restreintes. Les observateurs sont cependant d'accord pour admettre que le fonctionnement du méristème secondaire de quelques Liliacées arborescentes (*Dracæna*, *Cordyline*) donne naissance à un appareil de soutien pour la tige de ces végétaux, qui ont souvent une taille considérable. Ce sont ces tissus que, au point de vue de l'anatomie comparée, M. Mangin ([8]) a donnés comme représentant le

---

([1]) Ce travail a été fait au laboratoire de Botanique de la Sorbonne, dirigé par M. Gaston Bonnier.

([2]) Mirbel, *Recherches anatomiques et physiologiques sur le* Dracæna Draco (*Ann. Sc. nat., Bot.,* 3e série, t. III).

([3]) Karsten, *Vegetations Organe der Palmen* (*Abhandlungen der König. Akad. zu Berlin;* 1847).

([4]) Naegeli, *Beiträge zur wissenschaftlichen Botanik* (Leipzig, 1858; Heft I).

([5]) Millardet, *Sur l'anatomie et le développement du corps ligneux dans les genres* Yucca *et* Dracæna (*Mémoires de la Soc. des Sc. nat. de Cherbourg,* t. XI, 1865).

([6]) Wossidlo, *Ueber den Bau und das Wachsthum der Drachenbaüme.* Breslau; 1868.

([7]) Röseler, *Das Dickenwachsthum und die Entwickelungsgeschichte der secundären Gefässbündel bei den baumartigen Lilien* (*Jahrbücher für wissenchaftliche Botanik.* Berlin; 1889).

([8]) L. Mangin, *Origine et insertion des racines adventives chez les Monocotylédones* (*Ann. Sc. nat., Bot.,* 6e série, t. XIV).

réseau radicifère qu'il a décrit dans les Monocotylédones à accroissement limité.

» Si l'on examine, au point de vue anatomique, l'appareil végétatif des Monocotylédones à formations secondaires, on voit que deux cas peuvent se présenter : 1° La zone cellulaire d'origine secondaire qui enveloppe le corps central se lignifie (*Dracæna*, *Cordyline*). A ces genres, chez lesquels le fait a déjà été signalé, j'ajoute le *Lomatophyllum*. 2° Les cellules des tissus secondaires conservent leurs membranes minces et constituent un parenchyme mou.

» Dans le premier cas, le rôle de soutien est incontestable. Dans le second cas, une fonction spéciale importante est dévolue à cette couche d'épaississement. L'examen de quelques espèces m'en fournit la preuve :

» 1° *Cohnia flabelliformis* [1]. — Cette Dracænée possède une souche arrondie plus ou moins volumincuse, munie de racines adventives, et d'où partent des tiges mesurant chacune $1^{cm},5$ à 2^{cm} de diamètre. Cette souche est formée presque tout entière de tissu paranchymateux secondaire *non lignifié*, très développé et contenant de nombreux faisceaux. Les cellules à membrane mince de ce parenchyme renferment, en quantité considérable, des gouttelettes d'huile grasse, faciles à mettre en évidence par l'action de la teinture d'orcanette acétique qui les colore en rouge vif. Cette nature des réserves du *Cohnia* est assez remarquable, car il est rare de trouver des huiles accumulées en si grande quantité dans les rhizomes. J'ai pu m'assurer que la plante, arrachée depuis plus de deux mois de l'humus où elle croissait naturellement, dans les forêts sombres et humides de l'île de la Réunion, continuait, après son arrivée à Paris, sans avoir été replantée, à produire des bourgeons adventifs qui se développaient admirablement. Ces bourgeons végétaient aux dépens de la substance huileuse mise en réserve dans les tissus secondaires du rhizome.

» 2° *Yucca gloriosa*. — Dans cette plante, la couche parenchymateuse secondaire est également formée d'éléments à parois minces et parcourue par des faisceaux. Elle est notablement moins développée dans la tige aérienne que dans le rhizome, où elle se remplit d'un principe sucré précipitant nettement la liqueur cupropotassique.

» 3° *Dioscorea satira*. — Cette espèce présente une épaisse zone secondaire qui forme la masse principale du rhizome, comme de Bary [2] l'a reconnu pour d'autres Dioscoréacées. Les cellules demeurent à membrane mince et se remplissent d'amidon. Il en est de même chez le *Tamus*.

» Quant aux faisceaux secondaires, sans relation, comme on sait, avec les feuilles et qui prennent naissance dans le parenchyme secondaire, ils

(1) H. Jacob de Cordemoy, *Une Liliacée exotique peu connue* (*Rev. gén. de Botanique*, t. IV, p. 369).

(2) De Bary, *Vergleichende Anatomie*, p. 640.

servent vraisemblablement à transporter vers les points où elles sont nécessaires, les substances utilisables par la plante. Chez les *Dioscorea*, par exemple, on voit, en effet, les grains amylacés entourer les faisceaux et former autour d'eux une couche compacte; à la reprise de la végétation, cet amidon se transforme; il se colore en rouge violacé par l'iode, les grains les plus voisins des faisceaux sont plus petits que les autres et semblent comme digérés.

» Ces faits m'amènent à formuler les conclusions suivantes :

» *Tandis que chez certaines Monocotylédones à formations secondaires, les tissus d'épaississement se lignifient et jouent un rôle de soutien* (Dracæna, Cordyline, Lomatophyllum), *ces mêmes tissus ont, chez d'autres, un rôle tout différent. Tout en prenant un grand développement, ils demeurent à parois minces et se remplissent de substances de réserve. On y trouve tantôt des sucres* (Yucca), *tantôt de l'amidon* (Dioscorea, Tamus), *tantôt des huiles grasses* (Cohnia). »

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures et demie. M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 10 juillet 1893.

La route du Tchad. Du Loango au Chari, par Jean Dybowski. Paris, Firmin-Didot et Cie, 1893; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Milne-Edwards.)

Examen sommaire des boissons falsifiées, par Alex. Hébert. Paris, Gauthier-Villars et fils; Masson; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Dehérain.)

Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, *prince souverain de Monaco*, publiés sous sa direction, avec le concours du baron Jules de Guerne, chargé des travaux zoologiques à bord. Fascicule VI : *Contribution à l'étude des Holothuries de l'Atlantique nord*, par E. von

Marenzeller. Imprimerie de Monaco, 1893; 1 fasc. gr. in-4°. (Présenté par le Prince de Monaco.)

Mémoires de la Société géologique de France. Paléontologie. Tome III, fascicule IV. Paris, Baudry et Cie, 1893; 1 fasc. gr. in-4°.

De la méthode homœo-organo-dynamique et dynamogénique du professeur Brown-Séquard dans la sénilité, la faiblesse générale, l'impuissance, les maladies chroniques et les affections réputées incurables, par le Dr Flasschœn, de la Faculté de Médecine de Paris. Paris, Baillière et fils, 1893; 1 vol. in-16.

Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. Comptes rendus des séances de l'année 1892. Cracovie, 1893; 1 vol. gr. in-8°.

Lexicon hispano-guaranicum, « Vocabulario de la lengua Guarani », *inscriptum a reverendo Patre jesuita* Paulo Restivo ed Dr C.-F. Seybold. Stuttgardiæ, 1893; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Daubrée.)

Publicationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam, herausgegeben von Director H.-C. Vogel. Achter Band. Potsdam, 1893; 1 vol. in-4°.

Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe. Neunundfünfzigster Band. Wien, 1893; 1 vol. gr. in-4°.

Naczynia Limfatyczne W. Sloniowacinie (*Elephantiasis Arabum*) zbadal I-opisal Ludwik Teichmann. Krakow, 1892; 1 fasc. in-4° et atlas.

Archaeologicky Vyzkum ve stredmich cechach. Dr I.-L. Pic. V. Praze, 1893; 1 vol. gr. in-4°.